

Современное состояние вопроса использования, развития и совершенствования химических

ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Онищенко Д.В. (ondivl@mail.ru)

**Дальневосточный государственный технический университет имени В.В.
Куйбышева**

ДВО РАН Институт химии

1.1. Исторические предпосылки создания и развития химических источников тока

Химические источники тока (ХИТ) имеют актуальное значения в жизни современного общества и представляют важнейший интерес для энергоснабжения самых разнообразных автономных объектов, среди которых электронные портативные приборы: ноутбуки, сотовые телефоны, цифровые видеокамеры, DVD и MP3 проигрыватели. Химические источники тока представляют огромный интерес и заманчивое будущее для автомобильной, космической, авиационной, судостроительной промышленности.

Но какими бы функциями и характеристиками не обладали современные химические источники тока, остается очень весомый недостаток - недостаточная емкость батарей для обеспечения продолжительной работы прибора в автономном режиме. Проблема создания химических источников тока, которые будут обеспечивать продолжительную работу приборов в автономном режиме, остается актуальной и позитивно решаемой. Над этой проблемой работают ученые всего мира. Каждый год в научных лабораториях создаются более совершенные химические источники тока, которые успешно внедряются в промышленное производство. Лидерами в исследованиях и производстве химических источников тока являются: Япония, США, Южная Корея, Франция, Германия, Канада, Китай [1,15,273,274]. Принято считать, что основные принципы работы батарей, использующиеся и по сей день, были открыты в конце XVIII века

итальянским физиком и естествоиспытателем Алессандро Вольтом (1745-1827г). Именно тогда, работая в университете города Павия, он заинтересовался "животным электричеством", открытым несколькими годами ранее его соотечественником Луиджи Гальвани (в его честь электрохимические элементы питания часто называют гальваническими). Вольта доказал, что именно ток, вырабатываемый при контакте двух различных металлов, вызывает наблюдавшееся сокращение мышц в лягушачьих лапках. Этим он опроверг предположение Гальвани о том, что электричество вырабатывается в самих мышцах. Для того, чтобы доказать свою точку зрения, он наполнил соляным раствором две чаши и соединил их металлическими дугами. Один конец этих дуг был медным, а другой цинковым. Они были установлены так, что в каждой чаше было по одному электроду каждого типа. Эта конструкция и стала первой батареей, вырабатывающей электричество за счет химического взаимодействия двух металлов в растворе.

В 1800 г. он усовершенствовал ее, создав свой знаменитый "вольтов столб", первый источник постоянного тока. Он представлял собой 20 пар кружочков, изготовленных из двух различных металлов, проложенных кусочками кожи или ткани, смоченными в соляном растворе. В знак признания заслуг итальянского ученого, его именем была названа единица электрического напряжения – вольт.

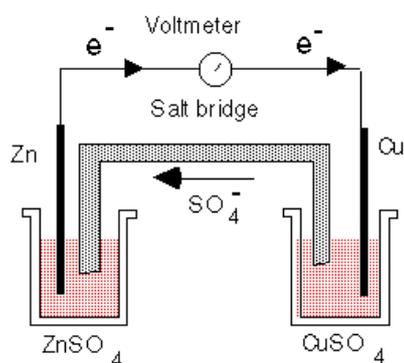


Рис. 1.1. Схема электрохимического элемента

На полученные результаты обратили внимание другие экспериментаторы. Они усовершенствовали вольтов столб, создав новые типы батарей. К примеру, в 1836 г. английский химик Джон Дэниелл поместил медные и цинковые электроды в емкость с серной кислотой. Эта батарея получила название "плоскостной элемент" или "элемент Дэниела". Три года спустя другой англичанин, Уильям Р. Гроув, добавил окислитель для предотвращения накопления водорода около катода, что приводило к снижению напряжения на выходе. Были и другие попытки улучшить первоначальную конструкцию, но ни одно из этих примитивных устройств не используется в наши дни. Первый значительный прорыв был совершен французом Гастоном Плантэ. В 1859 г. он провел интересный опыт, внешне похожий на то, что проделал Вольт. В его гальваническом элементе в качестве электродов использовались свинцовые пластины, а электролитом являлась разбавленная серная кислота. Плантэ подключил к элементам источник постоянного тока и некоторое время заряжал батарею. После этого прибор стал сам вырабатывать электричество, выдавая почти всю энергию, потраченную на зарядку. Причем подзаряжать его можно было много раз. Именно так и появился тот самый свинцовый аккумулятор, который еще долго будет использоваться во всех производимых автомобилях.

Еще один прибор-долгожитель был разработан и запатентован другим французским изобретателем Жоржем Лекланше в 1866 году. Названный в его честь элемент послужил прообразом современных "сухих" батарей, правда, изначально он такому названию не соответствовал.

Дело в том, что в варианте, предложенном Лекланше, электролит был жидким. В производимых же сейчас батарейках он заменен на желеобразный для того, чтобы не допустить вытекания содержимого и порчи оборудования, которое эта батарея питает. В остальном же за это время технология почти не изменилась. Как и полтора века назад, сухие элементы представляют собой цинковый стаканчик (анод), в который вставлен графитовый стержень

(катод), а внутреннее пространство заполнено электролитом. По такой технологии выпускают самые дешевые и массовые источники питания, которые вставляют в фонарики, плееры, детские игрушки и т. п.

Впрочем, в своем оригинальном "мокром" виде элементы Лекланше не были ни компактными, ни надежными. Поэтому многочисленные рационализаторы многократно пытались улучшить его потребительские качества, например, помещая в герметичную упаковку, не допускающую утечки электролита. В 1899 году Вальдмар Юнгнер из Швеции изобрел никель-кадмиевый аккумулятор, в котором в качестве положительного электрода был использован диоксид никеля, а в качестве отрицательного — кадмий. Двумя годами позже американский изобретатель Томас Эдисон предложил альтернативную конструкцию, заменив кадмий железом.[2, 273,274].

Как видим, батареи и аккумуляторы претерпели немало изменений, прежде чем приобрели тот вид, к которому мы привыкли. Конечно, гальванические элементы продолжали совершенствоваться и в XX веке. Так, в 1932 году появился спрессованный анод, а в 1947-м был изобретен никель-кадмиевый полностью герметичный аккумулятор [3, 273,274].

По принципу работы ХИТ делятся на группы:

- 1) первичные ХИТ – элементы однократного действия, или просто элементы. В них заложен определенный запас реагентов, обеспечивающих их энергию; после израсходования этого запаса (после полного разряда) первичные элементы теряют работоспособность;
- 2) аккумуляторы – перезаряжаемые, вторичные или обратимые элементы. Аккумуляторы после разряда допускают повторный заряд путем пропускания тока с внешней цепи в обратном направлении. Таким образом, в процессе заряда в аккумуляторе в виде химической энергии накапливается электрическая энергия от внешнего источника тока, при разряде она возвращается потребителю. Аккумулятор допускает проведение большого

числа циклов заряд-разряд (сотни и тысячи), что обеспечивает дополнительные возможности для их использования в технике.

Четко выраженной границы между указанными группами ХИТ нет: некоторые типы первичных элементов могут быть подзаряжены, в то же время, аккумуляторы иногда разряжаются только один раз. Выбирая между аккумуляторами и первичными элементами, конструкторы аппаратуры обычно учитывают, что первые обладают большей мощностью, в то время, как элементы – более высокой удельной энергией.

1.1.1. Литиевые химические источники тока

Источники электрической энергии для автономного питания различных технических устройств нашли широкое применение, и трудно назвать область техники, где бы они ни использовались. Однако существующие в настоящее время источники тока потребляют дорогие и остродефицитные цветные металлы, запасы которых ограничены. Кроме того, развитие принципиально новых направлений медицины, микроэлектроники, радиотехники, энергетики требует разработки источников тока с более высокими удельными электрическими характеристиками.

В связи с этим внимание исследователей привлекают химические источники тока с использованием лития в качестве анодного материала.

Естественно, возникает вопрос о запасах тех или иных элементов[4].

Как видим (табл.1) по распространенности в земной коре литий находится на 11-ом месте, впереди ставших уже традиционными в промышленности химических источников тока металлов Cd, Hg, Ag. По запасенным электрической емкости и электрохимической энергии выходит на седьмое место, опережая такие металлы, как Zn, Ni, Pb, Cu, Cd, Hg, Ag.

Таблица 1.1. Ряды металлов по степени убывания кларков в земной коре[5]

Наименование параметра	Расположение металлов в порядке убывания параметров													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Кларки элементов в	Al	Fe	Ca	Na	Mg	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Li	Cd	Hg	Ag

земной коре

Запасенная электри-

ческая емкость в Al Fe Ca Mg Na Mn Li Zn Ni Pb Cu Cd Hg Ag
земной коре

Запасенная электро-

химическая энергия в Al Ca Mg Na Fe Mn Li Zn Ni Cu Pb Cd Hg Ag
земной коре

Теоретическая

удельная энергия

Li Mg Al Ca Na Mn Zn Fe Ni Hg Ag Cd Cu Pb

И, наконец, по теоретической удельной энергии (одному из основных определяющих параметров для энергетической эффективности химических источников тока) он выходит на первое место. Это и определило бурное развитие исследований по созданию ХИТ с литиевым анодом. Так для сравнения, если удельная энергия системы окись свинца – свинец составляет 170Вт*ч/кг, системы реализованной в никель-кадмиевом аккумуляторе 240Вт*ч/кг, то в системах с литиевым анодом и катодами из сульфидов железа и меди, окиси никеля она составляет 1100Вт*ч/кг, а с полифторуглеродным катодом – 6060Вт*ч/кг.[6]

Реальные энергетические преимущества источников тока с литиевыми анодами видны из следующего сопоставления: если величина удельной энергии элемента одной из энергоёмких, широко распространенных в практике ртутно-цинковых систем составляет 80–100 Вт*ч/кг, а среди других традиционных систем (серебряно-цинковые и магни-хлорсеребряные) не превышает 120–130 Вт*ч/кг, то у различных источников тока с литиевым анодом удельная энергия достигает значений 300–500 Вт*ч/кг. Среди перспективных разработок литиевых ХИТ может быть получена удельная энергия порядка 1000 Вт*ч/кг. Значения разрядного напряжения ряда применяемых электрохимических пар с литиевым анодом достигают около 3В, то есть в два раза превышают напряжение элементов, широко применяемых в бытовой технике. Если же элементы с литиевым анодом создаются целенаправленно для замены сегодняшних элементов бытовой техники(1.5В), без изменения ее конструкции и электрических параметров,

то они, как правило, имеют большую (в несколько раз) емкость при тех же весах и габаритах и опять-таки обладают более высокой удельной энергией.

Использование апротонных растворителей в литиевых источниках приводит к расширению температурного диапазона применимости таких ХИТ, особенно в сторону минусовых температур (до $-50 - 55^{\circ}\text{C}$), благодаря отсутствию в них воды. С другой стороны, недопустимость присутствия влаги вынуждает делать элементы в надежном герметичном исполнении, что усложняет разработку и изготовление их. Но герметичность это одновременно и преимущество, так как обеспечивает высокую сохранность. По некоторым литиевым ХИТ гарантируется сохранность до 10 лет.

Несколько обособленным классом среди разного типа литиевых ХИТ с апротонным электролитом стоят системы с водным электролитом. Доказанные не так давно возможности создания ХИТ с литиевым анодом и водным электролитом позволяют надеяться на создание ряда более высоких по уровню мощности ХИТ при обеспечении удельной энергии существенно выше, чем у имеющихся сегодня, способных генерировать энергию в интенсивных режимах разряда. Время работы таких ХИТ от долей до нескольких десятков часов. В сочетании с возможностями ХИТ с апротонным электролитом разряжаться несколько часов литиевые ХИТ в целом могут "закрывать" практически весь диапазон продолжительностей разряда, обеспечиваемый сегодняшними ХИТ, но с получением более высоких энергетических характеристик.

1.2. Основные проблемы создания химических источников тока с литиевых анодом.

Первичные элементы, рассчитанные на работу в обычных условиях, можно разделить на два класса: элементы с жидким и с твердым катодом. В качестве жидких катодов-окислителей чаще всего используют тионилхлорид и диоксид серы, которые одновременно являются и основой электролитов. Элементы с жидким окислителем характеризуются высокими удельными

значениями мощности и энергии, работоспособны в широком диапазоне температур, но они пожаро- и взрывоопасны, поэтому их используют только в специальной технике. В элементах с твердым катодом в качестве активного материала применяют оксиды марганца, меди или некоторых других металлов, а также сульфид железа и фторированный углерод. В качестве электролитов в таких элементах используют растворы некоторых солей лития (перхлорат, гексафторарсенат, тетрафторборат и т.д.) в органических неводных апротонных растворителях (пропиленкарбонат, диметоксиэтан, тетрагидрофуран, γ -бутиролактон и различные смеси). В зависимости от типа катодного материала рабочее напряжение элементов может достигать 3 В (для диоксида марганца или фторированного углерода) или 1.5В (для оксида меди или сульфида железа); в последнем случае литиевые элементы и традиционные элементы на основе марганцево-цинковой системы взаимозаменяемы [7].

При разряде первичных элементов с апротонными электролитами протекают следующие процессы – анодное растворение лития и катодное внедрение лития в кристаллическую решетку материала положительного электрода. Поверхность лития в апротонных электролитах вследствие химического взаимодействия с компонентами электролита — органическим растворителем и анионами – покрывается тонкой пассивной пленкой (ее толщина не превышает нескольких нанометров). Эта пленка имеет свойства твердого электролита с проводимостью по ионам лития, она хорошо защищает литий от взаимодействия с электролитом (т.е. предотвращает саморазряд). В связи с этим первичные литиевые элементы обладают большим сроком сохраняемости. Однако, для вторичных источников с апротонным электролитом это явление представляет серьезную проблему. В серии работ Браммер и Кох [8] с соавторами показали, что ограниченная циклируемость литиевого электрода обусловлена быстрым образованием пассивирующей пленки на высаживаемых кристаллах лития в катодном цикле.

1.3. Первичные литиевые источники тока с различными катодными материалами.

1.3.1. Источник тока на основе системы Li/SO₂ (литий-диоксид серы)

Электрохимическая система литий–диоксид серы предложена и исследована фирмой «P.R Mallory and Co Inc» США [9]. На ее базе разработан и доведен до промышленного выпуска параметрический ряд источников тока цилиндрического типа в рамках стандартного ряда Международной электротехнической комиссии (МЭК), в стандарте АНСИ (Американский национальный институт стандартов) и в других габаритах (преимущественно элементы большой емкости).

Поскольку в дальнейшем изложении используются работы зарубежных авторов, проводивших эксперименты с элементами, обозначение которых дается по классификатору МЭК или АНСИ, в табл. 1 приведены обозначения типажного ряда элементов по Российскому стандарту, соответствующие по габаритным признакам аналогичным элементам по стандартам МЭК и АНСИ.

Таблица 2.2. Обозначение типажного ряда элементов по разным стандартам

Типы элементов по стандартам			Габариты	
Россия	МЭК	АНСИ	Высота, мм	Диаметр, мм
316	R6	<u>AA</u> 400	49.0–50.5	13.5–14.5
332	R10	<u>—</u>	33.75–37.3	20.0–21.5

		440S		
343	R14	<u> C </u> 660	48.5–50.5	24.7–26.2
373	R20	<u> D </u> 550	59.5–61.5	32.2–34.2

К достоинствам литий-диоксидсерных элементов относятся следующие характеристики:

1. высокие значения удельных параметров – энергии и мощности: по весовой и объемной энергии элементы Li/SO₂ достигают значений 330 – 340 Вт*ч/кг и 530 – 560 Вт*ч/дм³ соответственно; по весовой и объемной мощности – значений 100 Вт/кг и 200 Вт/дм³;
2. широкий температурный диапазон применения от –60°C до +70°C (по сравнению с другими, традиционными, первичными элементами, которые мало пригодны уже при температуре ниже –20°C, литий-диоксидсерные элементы способны функционировать при чрезвычайно низких температурах (ниже –50°C) при удовлетворительной отдаче по емкости);
3. длительный срок сохранности элементов, который при нормальной температуре прогнозируется до 10 лет;
4. среди других положительных качеств рассматриваемых элементов можно отметить высокое разрядное напряжение элементов около 3В по сравнению с 1.5В у большинства общеупотребительных элементов, стабильную разрядную характеристику практически до полной отдачи емкости, отсутствие газовыделений при герметичном исполнении элементов.

К недостаткам литий-диоксидсерных элементов следует отнести работу их под давлением (0.3 МПа при нормальной температуре), возможность перегрева при коротких замыканиях, что вызывает необходимость установки специальных устройств.

При нормальной температуре диоксид серы – бесцветный газ с характерным резким запахом. Температура кипения -10.5°C , температура затвердевания -75°C .

В элементе используется смесь SO_2 с органическими добавками, в качестве которых применяют ацетонитрил (АН) или смесь ацетонитрила с пропиленкарбонатом (ПК). В практике наиболее распространен следующий состав электролита-окислителя: 70–75% (объемных) SO_2 + 22-17%-ный АН + 8%-ный ПК + 1,8 моль/дм³ КВг (для обеспечения электропроводности раствора).

Напряжение разомкнутой цепи элемента Li/SO_2 составляет 2,95В. Элемент Li/SO_2 характеризуют высокое значение рабочего напряжения и хорошая стабильность разрядных кривых. Токообразующая реакция:
$$2\text{Li} + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4 \quad (1.1)$$

Одна из особенностей элемента Li/SO_2 – его способность эффективно разряжаться в широком диапазоне уровней мощности – от высоких плотностей тока (например, при двухчасовом разряде) до медленных как прерывистых, так и непрерывных разрядов в течение длительного периода (более двух лет) со стабильным напряжением даже при предельных уровнях мощности.

Элементы Li/SO_2 выделяются своими хорошими характеристиками сохранности даже при такой температуре, как 72°C .

Элемент Li/SO_2 имеет относительно низкое внутреннее сопротивление по сравнению с обычными первичными элементами.

После продолжительного срока хранения при повышенных температурах элемент Li/SO_2 может показать провал рабочего напряжения (свыше 2,0 В), когда он ставится на разряд, особенно при высоких токовых нагрузках и при низких температурах.

1.3.2. Источник тока на основе системы Li/SOCl_2 (литий-тионилхлорид)

Элементы системы Li/SOCl_2 обладают максимальными из всех разработанных в настоящее время литиевых источников тока значениями удельной энергии. Достигнутые значения уникальны: по весовой энергии $>600 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$, по объемной $>1100 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3$. По удельной мощности они ниже элементов Li/SO_2 и находятся на уровне $30 - 50 \text{ Вт}/\text{кг}$ и $50 - 70 \text{ Вт}/\text{дм}^3$, однако на порядок превышают элементы $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$. В то же время элементы Li/SOCl_2 , конструктивно выполненные в резервном варианте, могут развивать на порядок большие мощности (до $1 \text{ кВт}/\text{кг}$ и более). Это связано с особенностями формирования поверхностной пленки на литиевом электроде. Элементы Li/SOCl_2 имеют высокое разрядное напряжение (от 3 до 5В), стабильную разрядную характеристику и отсутствие газовыделений при герметичном исполнении элементов. Температурный диапазон работоспособности так же, как у элементов Li/SO_2 , весьма широк от -70 до $+70^\circ\text{C}$. Вопрос о сроке сохранности находится еще в стадии изучения. Прогнозируются сроки сохранности для залитых элементов более двух лет, для резервных более 10 лет.

В качестве электролита обычно используется раствор LiAlCl_4 в чистом SOCl_2 с концентрацией $1,8 \text{ моль}/\text{дм}^3$. К недостаткам следует отнести высокую коррозионную активность тионилхлорида и его токсичность.

Электрохимические реакции, протекающие при разряде элементов, сложны и до конца не изучены. Общепринятой в настоящее время является токообразующая реакция [10]:



Тионилхлорид значительно агрессивнее других электролитов. При длительном контакте он разрушает полиолефины и каучуки, а также ряд обычно используемых металлов, например, медь и алюминий. Поэтому в качестве конструкционных материалов применяются никель и нержавеющая сталь, в качестве изоляционных пригодны лишь стекло и фторированные полиолефины, например, фторопласт.

Герметичные элементы размера D, разработанные фирмой Mallory, демонстрируют удельную энергию до 629 Вт*ч/кг и 1200 Вт*ч/дм³ при разряде малыми токами (0,01 – 0,03 А) и до 344 Вт*ч/кг и 670 Вт*ч/дм³ при разряде токами 1,0 А [11].

Фирма Mallory предлагает два типа элементов системы Li/SOCl₂ – «пуговичные» элементы диаметром 11,5мм, высотой 5,3мм и элементы «вафельной» конструкции диаметром 31,9мм, высотой 3,0мм. «Пуговичные» элементы предназначены для разряда токами до 2,5 мА, «вафельные» – для импульсного разряда токами до 40 мА. При температуре 24°С «пуговичные» элементы имеют напряжение 3,5 и 3,4 В при токах 0,3 и 1,5 мА. Их емкость составляет 150, 140, 125 и 40 мА*ч при разряде токами 0,1; 0,5; 1,0 и 5 мА. При работе «вафельных» элементов в процессе разряда токами 0,5; 1,0 и 5,0 мА емкость составляет 440, 410 и 250 мА*ч.

При хранении в течение 6 месяцев при температуре 45°С емкость «пуговичных» элементов не менялась. Емкость «вафельных» элементов при хранении в течение 1 месяца при температуре 45°С снизилась на 2% при разряде током 5 мА и на 5% при разряде током 20 мА, т. е. сохранность элементов вполне приемлемая.

Элементы систем Li/SOCl₂ существенно превосходят по емкости и удельной энергии при низких температурах элементы других электрохимических систем. Характерной особенностью их является провал напряжения в начальный момент разряда после длительного хранения, выраженного более сильно, чем у элементов системы Li/SO₂. После длительного хранения, особенно при повышенных температурах, напряжение в момент включения элемента падает практически до нуля и затем в течение определенного времени (может составлять несколько минут) медленно достигает своего рабочего значения.

Для исключения этого явления проводились исследования влияния различных добавок в SOCl₂ на сохранность элементов. Наибольший эффект дали добавки декахлорбората (Li₂B₁₀Cl₁₀), обладающего большей

кинетической стабильностью, чем тетраалюминат лития. Добавки $\text{Li}_2\text{V}_{10}\text{Cl}_{10}$ препятствуют росту пассивирующей пленки и практически исключают провал напряжения [12].

Источники тока на основе этой системы находятся в стадии исследований и разработки. Большой объем исследований проводится в США (фирмы GTE Laboratories, Honeywell Power Sources Center, Naval Ocean Systems Center, Union Carbide Corporation и др.).

Повышение характеристик Li/SOCl_2 элементов связано с введением галогенов в SOCl_2 , например, Cl_2 или их соединений BrCl , ICl и др. Эффект введения галогенов связан с повышением напряжения разомкнутой цепи до 3,9–4,0 В и повышением емкости элементов при разряде [13].

Кроме элементов с залитым жидким окислителем, рассматриваются создание Li/SOCl_2 батарей резервного типа с длительной сохранностью.

Среди других систем с апротонным электролитом системе литий-тионилхлорид уделяется наибольшее внимание как перспективной для применения в интенсивных режимах разряда мощных источниках тока.

1.3.3. Источник тока на основе системы Li/MnO_2 (литий-диоксид марганца)

К достоинствам литий-диоксидмарганцевых элементов следует отнести возможность получения достаточно высокой удельной энергии (до 200 Вт*ч/кг) при сравнительной дешевизне элементов. Недостаток элементов – их малая удельная мощность, обусловленная слабыми разрядными токами ($<1 \text{ mA}/\text{cm}^2$), и ограниченная их работоспособность при низких температурах ($< -20^\circ\text{C}$).

Особенностью литий-диоксидмарганцевых элементов является наличие твердофазного деполяризатора (в отличие от систем с жидкими окислителями, рассмотренными ранее). Диоксид марганца – сложное с точки зрения термодинамической устойчивости соединение, может существовать в

нескольких видах с множеством переходных форм, трудно поддающихся определению. В настоящее время большинство исследователей придерживается предположения, что общей структурной единицей всех диоксидов марганца является октаэдр из иона Mn^{4+} и шести кислородных или гидроксильных ионов.

В процессе электровосстановления диоксида марганца в решетку внедряется катион лития[14]



В качестве электролита в литий-диоксидмарганцевых элементах наиболее часто используются органические растворители на основе γ -бутиролактона, пропиленкарбоната и др. с добавками перхлоратов или тетраалюминатов лития.

Номинальное напряжение батареи литий-диоксида марганца с органическим электролитом составляет 3,0В. Батарея работоспособна в широком диапазоне температур, имеет незначительный саморазряд и длительную сохранность.

Литий-диоксидмарганцевые элементы широко освоены в Японии фирмой Саньо. Их характеристики приведены в табл. 2.

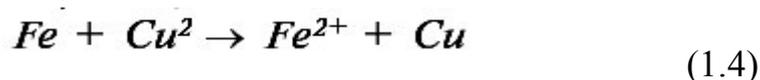
Область применения таких элементов – калькуляторы, электронные часы, слуховые аппараты, транзисторы, кинокамеры, измерительные инструменты и электронное оборудование.

1.4. Принцип действия аккумулятора

Любой гальванический элемент, будь то батарея или аккумулятор, — это устройство, в котором электрохимическая энергия, выделяющаяся в результате окислительно-восстановительных реакций, превращается в электрическую энергию. Процессы, протекающие в гальванических элементах, очень напоминают электролиз. Однако если в электролизе

требуется внешний источник постоянного тока, позволяющий осуществлять окислительно-восстановительные реакции на электродах, то для создания гальванических элементов подбирают такие электроды и электролиты, которые обладают электрохимической энергией, достаточной для самопроизвольного протекания окислительного и восстановительного процессов. В этом смысле гальванический элемент — это электролиз наоборот. Рассмотрим принцип действия простейшего гальванического элемента на основе медного и железного электродов.

Если погрузить кусок железа в раствор сульфата меди, то через некоторое время поверхность железа покроется тонкой пленкой меди. Это объясняется тем, что на поверхности железа происходит окислительно-восстановительная реакция:

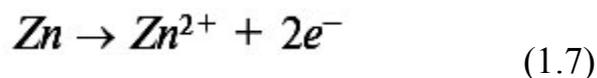


В ходе этой реакции ионы меди, присутствующие в растворе сульфата меди, отдают электроны, в результате чего медь восстанавливается, а железо окисляется. Если теперь физически разделить реакции окисления и восстановления, погрузив железо в один сосуд с раствором какой-либо соли двухвалентного железа, а раствор сульфата меди — в другой сосуд, и соединить эти два сосуда (два полуэлемента) «соляным мостиком», а электроды — металлическим проводником, то получится простейший гальванический элемент.

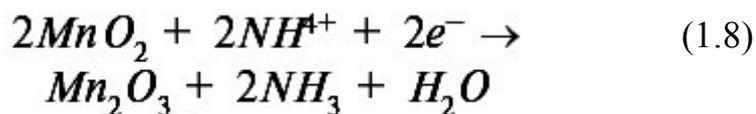
В нем, как и прежде, происходят процессы окисления железа $(Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-)$ (1.5) и восстановления меди $(Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu)$ (1.6), однако теперь они физически разделены, а обмен электронами осуществляется по внешней цепи, то есть именно по ней проходит электрический ток. Отметим, что железный электрод погружают непосредственно в раствор электролита, а в раствор сульфата меди — какой-либо инертный электрод, например угольный стержень, чтобы осуществить

электрический контакт с раствором. Соляной мостик, разделяющий сосуды, представляет собой электрический проводник, по которому катионы и анионы перемещаются от одного полуэлемента к другому.

В уже упоминавшемся сухом элементе Лекланше используются цинковый сосуд, выполняющий функцию анода, и угольный инертный катод, погружаемый в него. Электролит содержит измельченный оксид марганца (MnO_2), а также хлорид аммония (NH_4Cl). При этом на аноде происходит реакция окисления цинка:

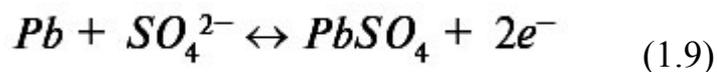


а на катоде — восстановительная реакция:

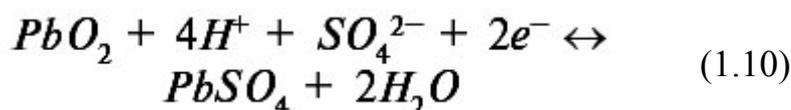


Выделяющийся на катоде аммиак образует с ионами цинка, возникающими на аноде, комплексный ион $Zn(NH_2)^{4+}$, и гальванический элемент может действовать до тех пор, пока не израсходуется один из реагентов. По этой причине сухой элемент невозможно регенерировать, или перезарядить, из-за чего его и называют первичным элементом.

Особый интерес представляют вторичные гальванические элементы, или аккумуляторы. Они основаны на обратимых электрохимических реакциях, в результате чего их можно регенерировать, или перезарядить. Наиболее известным элементом подобного типа является свинцовый аккумулятор. На аноде этого элемента происходит окислительная реакция:

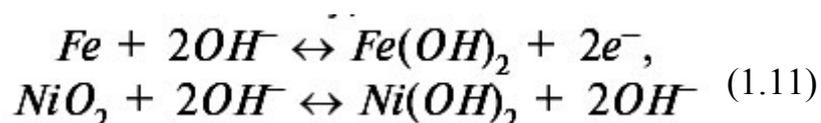


а на катоде восстановительная реакция:



Электролитом в свинцовом аккумуляторе является серная кислота. При работе свинцового аккумулятора на каждом из электродов образуется сульфат свинца, что понижает концентрацию серной кислоты. После перезарядки свинцового аккумулятора концентрация серной кислоты восстанавливается.

В элементе Эдисона используются железный анод и катод из диоксида никеля, погруженные в щелочные электролиты. При этом реакции на электродах описываются уравнениями:



Никель-железный аккумулятор значительно легче свинцового и может храниться не разрушаясь.

Количество уже созданных аккумуляторов, различающихся материалами электродов и электролитами, достаточно велико: никель-кадмиевые, никель-металлгидридные, литий-ионные, литий-полимерные и другие.

В настоящее время для мобильных устройств применяются в основном литий-ионные аккумуляторы. Литий является самым химически активным металлом, благодаря чему батареи получают не только очень емкими, но и имеют самое высокое номинальное напряжение. В зависимости от анода литий содержащие элементы имеют выходное напряжение от 1,5 до 3,6 В.

Однако активность лития таит в себе опасность. Известно, что литий может воспламениться на воздухе. По этой причине элементы на основе металлического лития практически не используются, а металлический литий заменен на ионы лития.

В литий-ионных элементах ионы лития связаны молекулами других веществ. Типичный Li-Ion-аккумулятор имеет угольный анод и катод из литий-кобальтдиоксида. Электролит основан на растворе солей лития [273,274].

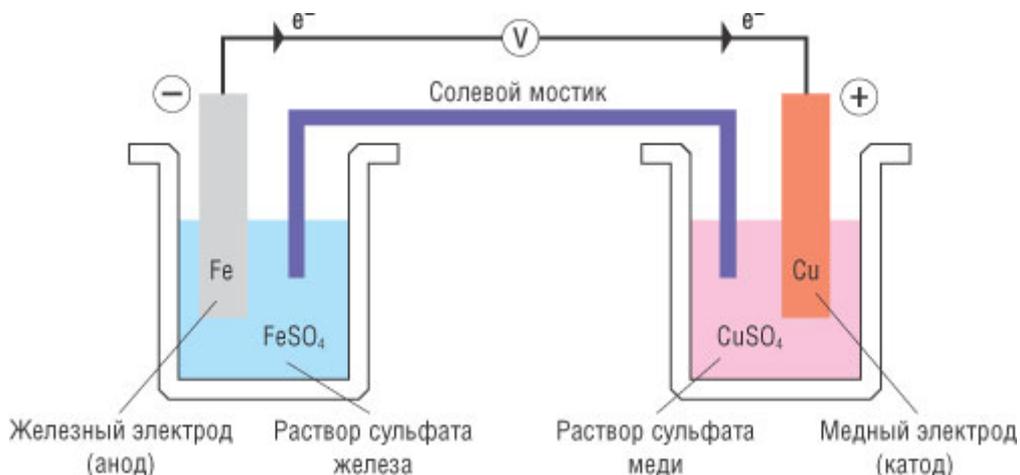


Рис.1.2. Гальванический элемент с железным и медным электродами

1.4.1. Классификация аккумуляторов

Аккумуляторные батареи используются в автономных источниках энергии в самых разных областях. Требования, которые могут предъявляться к этим устройствам, тоже различаются довольно значительно. При выборе конкретного типа аккумулятора с потребительской точки зрения во внимание принимаются следующие характеристики:

1. рабочее напряжение;
2. планируемый режим разряда (постоянный или импульсный разряд);
3. максимальный ток разряда;
- температурный режим при разряде;
4. допустимый режим заряда (стандартный, ускоренный, быстрый или
5. режим постоянного подзаряда, называемый также буферным);
6. масса и габаритные характеристики;
7. срок службы.

К тому же в тех случаях, когда заряженные батареи могут некоторое время храниться без использования, необходимо обращать внимание также на скорость саморазряда аккумуляторов.

В зависимости от электрохимической технологии можно выделить следующие основные типы современных источников тока для мобильных устройств:

1. герметизированные свинцово-кислотные аккумуляторы (SLA);
2. никель-кадмиевые аккумуляторы (NiCd);
3. никель-металлгидридные аккумуляторы (NiMH);
4. литий-ионные аккумуляторы (Li-Ion);
5. литий-полимерные аккумуляторы (Li-Pol).

Из более редких типов аккумуляторов можно также назвать:

1. никель-цинковые аккумуляторы;
2. серебряно-цинковые аккумуляторы;
3. серебряно-кадмиевые аккумуляторы;
4. топливные элементы питания.

Что касается последних, то на данный момент имеются только прототипы миниатюрных топливных элементов, которые в скором будущем будут способны обеспечивать питание сотовых телефонов, и других мобильных устройств. Утверждается, что служить они будут дольше, а весить — намного меньше обычных батареек. Так, компания Motorola сегодня активно ведет разработку технологии, которая, по ее заявлению, позволит в 10 раз увеличить срок службы батарей питания. По замыслу разработчиков, площадь нового элемента составит $6,45 \text{ см}^2$, а толщина — около 2,5 мм. Там будет использоваться метиловый спирт (метанол), который вступает в реакцию с кислородом и преобразует химическую энергию в электрическую [15,273,274].

1.4.2. Методы заряда аккумуляторов

- **Зарядка при постоянном токе.** Чтобы избежать перезарядки, должен быть предусмотрен соответствующий способ отключения: в простейшем случае используется таймер с фиксированной уставкой времени. Ток зарядки устанавливается на уровне $C/10$. При этом значение времени определяется произведением отношения емкости аккумулятора к току зарядки и поправочного коэффициента K . Этот способ зарядки, характеризующийся простотой реализации, но отличающийся относительно большой длительностью, долгое время применялся как основной, но сегодня уже не так распространен.
- **дельта-U:** современные регуляторы процесса зарядки в качестве фактической контролируемой величины используют напряжение на аккумуляторе. Ток при этом должен оставаться постоянным. В процессе пополнения заряда растет дифференциальное сопротивление; при достижении полного уровня энергия более не может накапливаться - вследствие этого дифференциальное сопротивление начинает уменьшаться. Напряжение зарядки при этом достигает максимума и начинает уменьшаться. Наиболее выражен пик описываемой кривой в никель-кадмиевых аккумуляторах. В никель-металл-гидридных аккумуляторах максимум напряжения наблюдается только при достаточно высоких токах зарядки. При этом возможными критериями для окончания зарядки могут быть следующие:
 - уменьшение напряжения зарядки после достижения его максимума;
 - достижение максимума напряжения зарядки. Регулятор при этом рассчитывает первую производную кривой напряжения;
 - изменение знака второй производной напряжения.

Первые два способа характеризуются незначительным перезарядом, а поэтому могут применяться только в никель-кадмиевых аккумуляторах, поскольку они менее чувствительно реагируют на

перезаряд в сравнении с никель-металл-гидридными. Подобные метод позволяет реализовать достаточно быструю зарядку - она благотворно влияет на длительность жизни никель-кадмиевых и никель-металл-гидридных аккумуляторов;

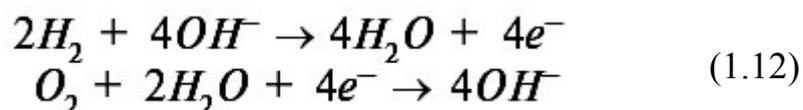
- **импульсный способ.** Этот способ можно считать частным случаем зарядки при постоянном токе - так как процесс происходит посредством импульсов постоянного тока. При этом можно выделить следующие преимущества:
 - напряжение зарядки может быть измерено в безтоковую паузу, посредством чего можно избежать ошибки результатов измерения;
 - изменением периода и скважности импульсов (соотношение длительности импульса и безтоковой паузы) можно реализовать различные фазы зарядки, при этом не изменяя абсолютного значения тока.
- **Зарядка при постоянном напряжении:** при этом способе напряжение зарядки сохраняется на постоянном уровне. Значение тока уменьшается с уменьшением разности между напряжением зарядного устройства и аккумулятора. В идеале этот ток должен уменьшиться до нуля, но на практике протекает остаточный ток, компенсирующий саморазрядку. Эта методика применяется в свинцовых и литий-ионных аккумуляторах.
- **IU способ зарядки:** этот способ объединяет методы зарядки при постоянных токе и напряжении. На первой стадии зарядка проходит постоянном, регулируемом зарядным устройством токе. При этом в отличие от метода зарядки на постоянном напряжении удастся избежать значительного начального тока. При достижении определенной величины напряжения на аккумуляторе система управления переключает заряжаемый объект на регулятор напряжения

и дальнейшая зарядка протекает с постоянным напряжением. Ток при этом уменьшается самостоятельно. Применяется в свинцовых аккумуляторах и литий-ионных [273,274].

1.4.3. Топливные аккумуляторы

В последнее время ведется активная работа над созданием так называемых топливных элементов питания, то есть электрохимических элементов, требующих в процессе работы постоянного расходования электродного вещества. Идея создания топливных элементов не является новой — попытки создания таких источников предпринимались уже неоднократно. Теория топливных элементов была разработана еще в 1839 году английским ученым Вильямом Гроувом, а в 60-х годах XX века НАСА начало использовать топливные элементы в космосе. В настоящее время активно разрабатываются топливные элементы питания для мобильных устройств (например, для ноутбуков). По прогнозам специалистов, ноутбук с топливным аккумулятором сможет работать до 20 часов без подзарядки, а для того, чтобы зарядить аккумулятор, потребуется лишь элемент с жидким топливом (метанолом).

В топливном элементе происходит поглощение водорода и кислорода в присутствии щелочного раствора. Кислород и водород поступают в элемент сквозь пористые угольные электроды, а электродные реакции описываются уравнениями:



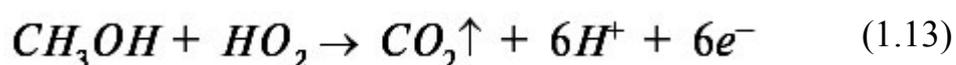
Таким образом, в результате окислительно-восстановительных необратимых реакций образуется вода.

Как видно из приведенных реакций, в основе топливных элементов лежит простая реакция окисления-восстановления, но происходит она не на электродах, а в топливе. Масса электродов в процессе работы никогда не меняется, а топливо служит в качестве источника свободных электронов.

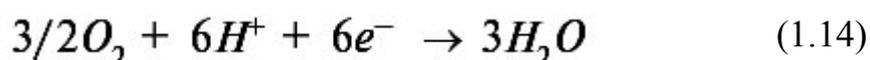
В подобных топливных элементах могут использоваться различные типы топлива. В качестве окисляемых на аноде веществ вместо водорода можно применять углеводороды (например, метанол).

В отличие от традиционных аккумуляторов, топливный элемент не изнашивается и служит до тех пор, пока не израсходуется все топливо, после чего для дальнейшей работы требуется лишь новая порция топлива.

Самой перспективной технологией топливных элементов в настоящее время является технология топливных батарей на метаноле (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC). В таких топливных элементах топливом является метиловый спирт, или метанол (CH₃OH). На аноде топливного элемента, выполненного из пластинчатого углерода, происходит реакция окисления метанола, в результате которой образуются электроны, необходимые для создания постоянного тока. Побочными продуктами реакции окисления являются углекислый газ и протоны (H⁺):

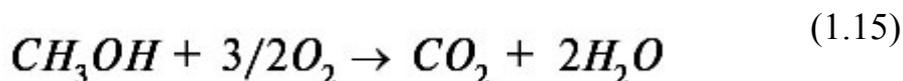


На катоде из пластинчатого углерода происходит реакция восстановления кислорода, поступающего из воздуха, в результате которой образуется вода:



В DMFC-топливном элементе окислительная и восстановительная реакции физически разделены с помощью ионной полимерной мембраны (Polymer Electrolyte Membrane, PEM), пропускающей протоны от анода к катоду.

Как видно из приведенных окислительно-восстановительных реакций, в метаноловом топливном элементе метанол разлагается на углекислый газ и воду:



Побочные продукты необходимо выводить из системы, постоянно контролируя подачу топлива (метанола и кислорода) в DMFC-ячейку. Кроме того, необходимо отводить образующееся в результате реакции тепло. Поэтому типичная схема DMFC-элемента содержит несколько субкомпонентов, таких как картридж с топливом, датчик метанола, насос для обеспечения циркуляции топлива, воздушный насос, теплообменник и т.д.

В заключение, следует отметить что прототипы будущих топливных элементов для различных мобильных платформ уже созданы. Более того, по прогнозам аналитиков, после выхода первых устройств в 2004-2005 годах объем рынка топливных элементов питания быстро превысит миллиард долларов[273,274].

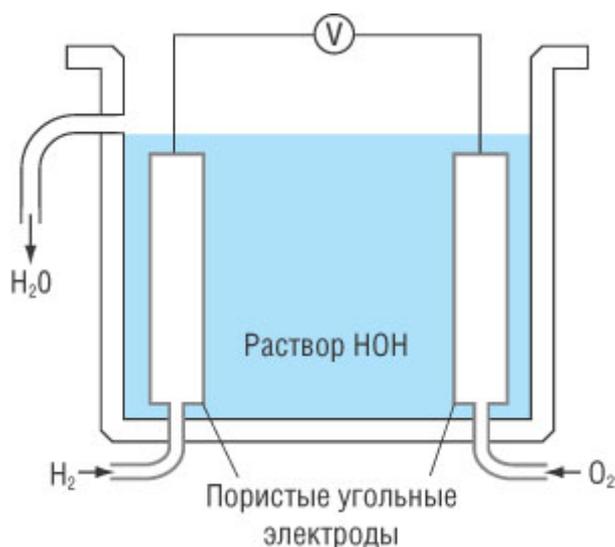


Рис. 1.3. Топливный элемент на кислороде и водороде

1.4.4. Свинцово-кислотные аккумуляторы (SLA)

SLA-аккумуляторы являются старейшими перезаряжаемыми аккумуляторами, предназначенными для коммерческого использования, и до сих пор остаются самыми дешевыми автономными источниками энергии. Видимо, самой большой проблемой, присущей свинцово-кислотным элементам, является их свойство выделять газы — кислород и водород. При этом выделение газа не может быть полностью преодолено, кроме как уменьшением напряжения при зарядке, а при подзарядке это приводит к тому, что аккумулятор не заряжается полностью до номинального напряжения. Вместе с тем такие факторы, как способность удерживать номинальную силу тока при низком напряжении и его небольшая цена по сравнению с затратами по обслуживанию и риском сбоя, вполне оправдывают установку свинцово-кислотного аккумулятора большей емкости.

Сегодня SLA-устройства применяются в основном там, где требуется большая мощность при низкой стоимости, а масса и габаритные характеристики несущественны (например, в блоках бесперебойного питания, охранных системах или системах резервного освещения). В портативных приборах используются герметичные (необслуживаемые) аккумуляторы или аккумуляторы с регулирующим клапаном давления. Для обозначения таких аккумуляторов применяется аббревиатура SLA (Sealed Lead Acid — герметизированные свинцово-кислотные). Подобными SLA-аккумуляторами иногда комплектуются переносные сотовые телефоны большой мощности и некоторые видеокамеры, но в целом применение таких аккумуляторов для портативных систем нехарактерно.

Из особенностей современных свинцово-кислотных аккумуляторов следует выделить:

1. появление необслуживаемых и малообслуживаемых аккумуляторов;
2. разработанных на основе внутренней рекомбинации газа;
3. зарядка от простейших зарядных устройств;

4. появление широкого спектра герметизированных аккумуляторов;
5. улучшение работы в буферном режиме, то есть в режиме постоянного подзаряда, где срок службы доведен уже до 25 лет;
6. значительное улучшение ресурса — количество циклов зарядки-разрядки у современных свинцово-кислотных аккумуляторов составляет уже 600-800, а не 200-300, как раньше;
8. сведение до минимума величины саморазряда — 0,1% в день;
9. появление множества типоразмеров и введение их единой стандартизации.

В отличие от обычных свинцово-кислотных аккумуляторов, в частности автомобильных, SLA-аккумуляторы для электроники разрабатываются с низким потенциалом перезаряда с целью предохранения от выделения газа. Поэтому SLA-аккумулятор имеет длительный срок хранения, но никогда не заряжается до своей полной емкости, а следовательно, по сравнению с другими типами заряжаемых батарей имеет самую низкую плотность энергии (удельную энергоемкость), которая выражается в количестве запасенной энергии к единице веса или объема. Вследствие низкого саморазряда, отсутствия эффекта памяти и минимальных требований по обслуживанию такие батареи в некоторых областях до сих пор выглядят весьма привлекательно. Так, если NiCd-аккумуляторы за три месяца саморазряжаются на 40%, то SLA-аккумуляторам для подобной саморазрядки понадобится не менее года.

Среди SLA-аккумуляторов имеются так называемые гелевые аккумуляторы (некоторые из них продаются под торговой маркой gelcell), сделанные по технологии Gelled Electrolite (GEL), разработанной в конце 50-х годов и предусматривающей добавление в электролит двуокиси кремния SiO_2 , в результате чего, через несколько часов после заполнения электролит приобретает консистенцию желе. В толще желеобразного электролита образуются поры и раковины, имеющие значительный объем и площадь поверхности, где происходят встреча и рекомбинация молекул кислорода и

водорода с выделением воды. В результате количество электролита остается неизменным и в течение всего срока службы, долив воды, не требуется.

Кроме GEL-технологии, применяется также технология Absorptive Glass Mat (AGM), разработанная в конце 70-х годов, которая использует пористый наполнитель из стекловолокна, пропитанный жидким электролитом. Микропоры этого материала заполнены электролитом не полностью, а свободный объем используется для рекомбинации газов, что тоже позволяет производить необслуживаемые батареи, как и в GEL-технологии.

У свинцово-кислотных аккумуляторов, естественно, имеются и недостатки. Например, они не могут быстро заряжаться (зарядный ток в зависимости от конструкции не должен превышать 0,1-0,3 C_n , а типовое время заряда не менее 8-16 часов) и не переносят глубокого разряда. К тому же хранение SLA-аккумулятора в разряженном состоянии вызывает сульфатацию, которая делает последующую зарядку трудным или даже вообще невозможным процессом, вследствие чего стандартные свинцово-кислотные аккумуляторы выдерживают относительно небольшое число циклов заряда-разряда. Так, в зависимости от глубины разряда и температуры эксплуатации типичный SLA-аккумулятор обеспечивает всего лишь 300-500 циклов заряда-разряда, и фактически каждый такой цикл отнимает у аккумулятора некоторую часть емкости. Конечно, это верно и для аккумуляторов других электрохимических систем, но в меньшей степени. Впрочем, у некоторых современных SLA-аккумуляторов, как уже отмечалось выше, количество циклов заряда-разряда доведено до 600-800, что сравнимо с NiMH-технологией.

К тому же при низких температурах у SLA-аккумуляторов значительно уменьшается способность отдавать большой ток в нагрузку. Зависимость нелинейная, но для каждого элемента наблюдается падение напряжения на 2-5 мВ на один градус.

Что же касается утилизации вышедших из строя батарей, то из-за высокого содержания свинца SLA-аккумуляторы по нанесению экологического вреда уступают только NiCd-аккумуляторам [15,273].

1.4.5. Никель-кадмиевые аккумуляторы

Основное преимущество никель-кадмиевых элементов по сравнению со свинцово-кислотными (хотя первые дороже вторых) заключается в том, что они почти не выделяют газа и отличаются простотой в обслуживании. При этом у них очень низкое внутреннее сопротивление и они способны отдавать большой ток в относительно короткие промежутки времени — практически так же, как и свинцово-кислотные. NiCd-аккумуляторы переносят даже короткие замыкания. Кроме того, эти устройства могут выдерживать длительные нагрузки, причем их функциональные свойства мало изменяются при понижении температуры [16,273].

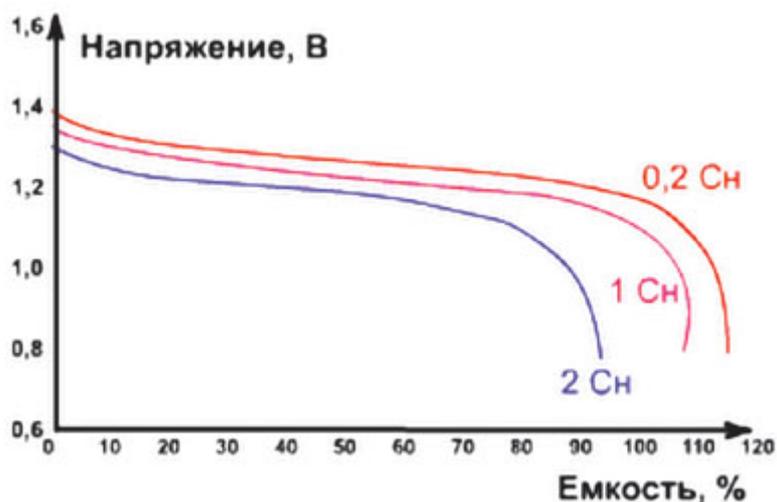


Рис.1.4. Разрядные характеристики NiCd-аккумуляторов при различных токах разряда при температуре окружающей среды 20 °С .

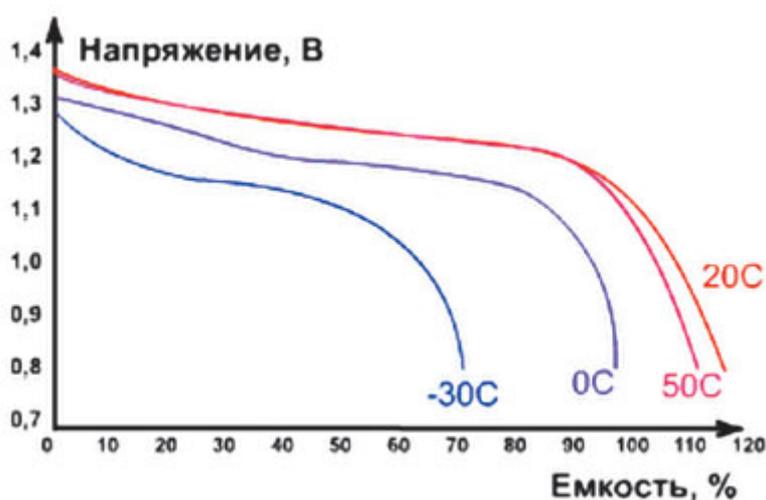


Рис.1.5. Разрядные характеристики NiCd-аккумуляторов при различных температурах окружающей среды при токе разряда $0,2 C_n$.

В настоящий момент NiCd-аккумуляторы, по-прежнему остаются наиболее популярными для питания целого ряда портативных устройств, особенно таких, где требуется высокая отдача. Поэтому до сих пор около половины выпускаемых аккумуляторов для переносного оборудования именно никель-кадмиевые. Появление новых технологий электрохимических аккумуляторов сначала привело к резкому уменьшению использования NiCd-аккумуляторов, однако позже, по мере выявления недостатков новых типов, интерес к NiCd-аккумуляторам снова возрос. Так, в тех устройствах, где применяются электродвигатели и потребляются довольно большие токи, NiCd-батареям трудно найти замену. Однако максимальная емкость потребительских NiCd-аккумуляторов до сих пор не превышает 2400 мА·ч. Типовые разрядные токи, на которых используются подобные аккумуляторы, — 20-40 А.

Впрочем, в 1999 году фирма Panasonic представила несколько моделей NiMH-аккумуляторов в потребительских формфакторах емкостью 3000 мА·ч, которые могут отдавать токи до 30 А, чего хватает для большинства прежних применений NiCd-аккумуляторов. Но если речь идет о токах до 70 А, то NiCd-батареи и сегодня вне конкуренции.

Из преимуществ NiCd-аккумуляторов над аккумуляторами других типов можно назвать следующие:

1. работоспособность в широком интервале рабочих токов заряда, разряда и температур окружающей среды (допустимый ток разряда составляет $0,2-2 C_n$, диапазон рабочих температур — от -40° до $+50^\circ \text{C}$);

2. высокая нагрузочная способность даже при низких температурах (NiCd-аккумулятор при низких температурах можно даже перезаряжать);

3. возможность быстрой и простой зарядки в любом режиме (NiCd-аккумуляторы нетребовательны к типу зарядного устройства);

4. большое количество циклов заряда-разряда (при правильном обслуживании NiCd-аккумулятор выдерживает свыше 1000 циклов);

5. возможность восстановления после понижения емкости или длительного хранения;

6. пожаро- и взрывобезопасность, устойчивость к механическим нагрузкам;

7. низкая цена, длительный срок службы и широкая доступность в любом ассортименте потребительских формфакторов.

Для зарядки NiCd-аккумуляторов быстрый режим предпочтительнее медленного, а импульсный заряд — заряда постоянным током. К тому же для восстановления никель-кадмиевых аккумуляторов можно применять так называемый реверсивный заряд, когда импульсы разряда чередуются с импульсами заряда. Реверсивный заряд даже ускоряет процесс, поскольку помогает рекомбинации газов, выделяющихся во время заряда: дополнительные исследования показали, что реверсивный заряд добавляет около 15% к сроку службы NiCd-аккумулятора. С целью увеличения отдачи этих аккумуляторов некоторые пользователи исхитрились практиковать быструю зарядку с дозарядкой слабыми токами, что приводит к более полной зарядке батарей. Технология изготовления щелочных никелевых аккумуляторов была предложена в 1899, когда Waldmar Jungner изобрел первый никель-кадмиевый аккумулятор (NiCd). Используемые в них материалы были в то время дороги, и их применение было ограничено специальной техникой. Батареи этого типа имеют никелевый анод и

кадмиевый катод. В 1932 внутрь пористого пластинчатого никелевого электрода были введены активные материалы, а с 1947 начались исследования герметичных NiCd аккумуляторов, в которых внутренние газы, выделяющиеся во время заряда, рекомбинировали внутри, а не выпускались наружу как в предыдущих вариантах. В результате электролиза внутри никель-кадмиевых аккумуляторов накапливаются потенциально взрывоопасные газы: водород и кислород. Чтобы не допустить этого, батареи помещаются в герметичную оболочку. В ней имеются специальные микроклапаны, предназначенные для автоматического стравливания накопившихся газов. Они настолько малы, что заметить их очень сложно. Важно, чтобы эти клапаны не оказались закрыты, поэтому батареи не стоит заворачивать, клеивать или обматывать скотчем. Эти усовершенствования привели к современному герметичному NiCd аккумулятору, который и используется сегодня. Никель-кадмиевые аккумуляторы пользуются заслуженной популярностью у потребителей во всем мире. Не в последнюю очередь это объясняется тем, что они выдерживают большое количество циклов зарядки-разрядки – 500 и даже 1000 – без существенного ухудшения характеристик. Кроме того они, относительно легкие и энергоемкие (хотя их удельная емкость приблизительно в два раза меньше, чем у щелочных батареек). С другой стороны, они содержат токсичный кадмий, так что с этому представляет определенную опасность, как во время использования, так и после, при утилизации. В настоящий момент NiCd аккумуляторы по прежнему остаются наиболее популярными для электропитания переносных радиостанций, медицинского оборудования, профессиональных видеокамер, регистрирующих устройств и мощных инструментов. Так свыше 50% всех аккумуляторов для переносного оборудования – NiCd. Появление более новых по электрохимической системе аккумуляторов хотя и привело к уменьшению использования NiCd аккумуляторов, однако, выявление недостатков новых видов аккумуляторов привело к возобновлению интереса к NiCd аккумуляторам. Для него предпочтителен быстрый заряд по

сравнению с медленным и импульсный заряд по сравнению с зарядом постоянным током. Улучшение эффективности достигается распределением импульсов разряда между импульсами заряда. Этот метод заряда, обычно называемый реверсивным, поддерживает высокую площадь активной поверхности электродов, тем самым, увеличивая эффективность и срок эксплуатации аккумулятора. Реверсивный заряд также улучшает быстрый заряд, т.к. помогает рекомбинации газов, выделяющихся во время заряда. В результате – аккумулятор меньше нагревается и более эффективно заряжается по сравнению со стандартным методом заряда постоянным током. Другая важная проблема, которая решается при использовании реверсивного заряда, это уменьшение кристаллических образований в элементах аккумулятора, что повышает эффективность и продлевает срок его эксплуатации. Исследования, проведенные в Германии показали, что реверсивный заряд добавляет около 15% к сроку службы NiCd аккумулятора. Для NiCd аккумуляторов вредно нахождение в зарядном устройстве в течение нескольких дней. Фактически, NiCd аккумуляторы – это единственный тип аккумуляторов, который выполняет свои функции лучше всего, если периодически подвергается полному разряду. Все остальные разновидности аккумуляторов по электрохимической системе предпочитают неглубокий разряд. Итак, для NiCd аккумуляторы важен периодический полный разряд, и если он не производится, NiCd аккумуляторы постепенно теряют эффективность из-за формирования больших кристаллов на пластинах элемента, явления, называемого эффектом памяти. Если такую батарею разрядить не полностью, а потом поставить заряжаться, то их емкость может уменьшиться. Дело в том, что при такой "неправильной" зарядке на аноде образуются кристаллы кадмия. Они и играют роль химической "памяти" батарейки, запоминая этот промежуточный уровень. Когда во время следующей разрядки заряд батареи упадет до этого уровня, выходное напряжение понизится так же, как если бы батарейка была полностью разряжена. "Злопамятные" кристаллы будут продолжать

формироваться на аноде, усиливая влияние этого неприятного эффекта. Чтобы избавиться от него, нужно продолжить разрядку после достижения этого промежуточного уровня. Только таким образом можно "стереть" память и восстановить полную емкость батареи.

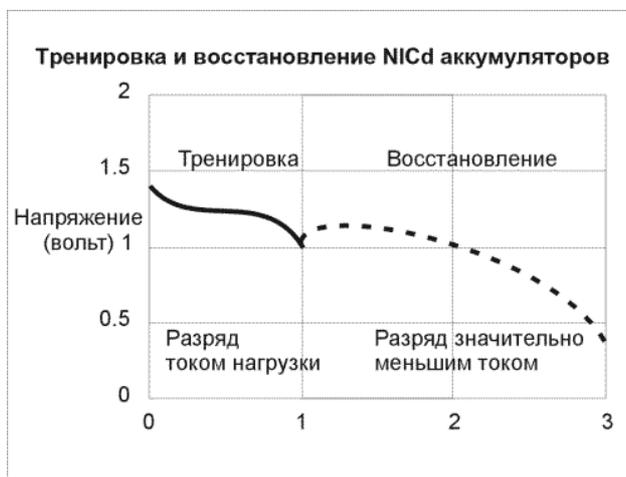


Рис.1.6. Напряжение разряда / восстановления NiCd аккумулятора. Восстановление аккумулятора заключается в разряде его до 1 вольта на элемент при нагрузочном токе 1С (значение тока 1С равно номинальному значению емкости в амперах), и последующем разряде до 0.4V вольта уменьшенным током.

Этот прием обычно называют глубокой разрядкой. Но глубокая не значит полная, "до нуля". Это лишь укоротит срок службы элемента. Если в процессе использования напряжение на выходе упадет ниже отметки 1 В (при номинальном напряжении 1,2 В), то это уже может привести к порче батарейки. Сложная техника, например ноутбуки, настроены таким образом, чтобы они отключались прежде чем заряд аккумулятора упадет ниже предельного уровня. Для глубокой разрядки батарей нужно использовать специальные приборы, которые выпускают многие известные фирмы.

Напряжение на выходе у большинства батарей падает по мере разрядки, потому что в результате химических реакций увеличивается их внутреннее сопротивление. Никель-кадмиевые батареи характеризуются очень низким внутренним сопротивлением, а потому могут подать на выход достаточно сильный ток, который к тому же практически не изменяется по мере

разрядки. Следовательно, напряжение на выходе также остается почти неизменным до тех пор, пока заряд почти совсем не иссякнет. Тогда напряжение на выходе резко падает практически до нуля.

Постоянный уровень выходного напряжения является преимуществом при проектировании электрических схем, но это же делает определение текущего уровня заряда практически невозможным. Из-за такой особенности остаток энергии вычисляется на основе времени работы и известной емкости конкретного типа батарей, а потому является величиной приблизительной [273].

1.4.6. Никель-металл-гидридные аккумуляторы

С точки зрения химии идеальным материалом для катода был бы водород. Но в обычных условиях использовать его для этого невозможно. При комнатной температуре и атмосферном давлении он является газом, и его проще использовать для наполнения аэростатов, чем в качестве материала для батарей.

Впрочем, еще в конце 60-х годов XX века ученые открыли ряд сплавов, способных связывать атомарный водород в объеме, в 1000 раз превышающем их собственный. Они получили название гидриды, а химически они обычно представляют соединения таких металлов, как цинк, литий и никель.

При грамотном использовании с помощью гидридов можно хранить достаточно водорода, чтобы использовать его в обратимых реакциях внутри аккумуляторов.

Однако применяемые в то время металл-гидридные соединения были нестабильны и требуемые характеристики не были достигнуты. В результате разработка NiMH аккумуляторов замедлилась. Новые металл-гидридные соединения, достаточно устойчивые для применения в аккумуляторах, были разработаны в 1980 г. Начиная с конца восьмидесятых годов, NiMH аккумуляторы постоянно улучшались, главным образом по плотности

запасаемой энергии. Их разработчики отмечали, что для NiMH технологии имеется потенциальная возможность достижения еще более высоких плотностей энергии. Число циклов заряда/разряда для NiMH аккумуляторов примерно равно 500. Предпочтителен скорее поверхностный, чем глубокий разряд. Долговечность аккумуляторов непосредственно связана с глубиной разряда. NiMH аккумулятор по сравнению с NiCd выделяет значительно большее количество тепла во время заряда и требует более сложного алгоритма для обнаружения момента полного заряда, если не используется контроль по температуре. Большинство NiMH аккумуляторов оборудовано внутренним температурным датчиком для получения дополнительного критерия обнаружения полного заряда. Кроме того, NiMH аккумулятор не может заряжаться так быстро – время заряда обычно вдвое больше, чем у NiCd. Плавающий заряд должен быть более контролируемым, чем для NiCd аккумуляторов. Рекомендуемый ток разряда для NiMH аккумуляторов значительно меньше, чем для NiCd. Так изготовители рекомендуют ток нагрузки от 0.2C до 0.5C (от одной пятой до половины номинальной емкости). Этот недостаток не критичен, если требуемый ток нагрузки низок. Для применений, требующих высокого тока нагрузки или имеющих импульсную нагрузку, типа переносных радиостанций и мощных инструментов, рекомендуются NiCd аккумуляторы. И для NiMH и для NiCd аккумуляторов характерен приемлемо высокий саморазряд. NiCd аккумулятор теряет около 10% своей емкости в течение первых 24 часов, после чего саморазряд укладывается примерно в 10% в месяц. Саморазряд NiMH аккумуляторов – в 1.5–2 раза выше, чем у NiCd. Применение гидридных материалов, улучшающих связывание водорода для уменьшения саморазряда, обычно приводит к уменьшению емкости аккумулятора. Емкость NiMH аккумуляторов примерно на 30% больше емкости стандартного NiCd аккумулятора того же размера. NiCd элементы очень высокой емкости обеспечивают уровень емкости, близкий к емкости NiMH.

Наибольшее распространение получили никель-металл-гидридные (NiMH) батареи, имеющие гидридный катод и никелевый анод.

Использование гидридов имеет несколько преимуществ. Наиболее очевидным является то, что в производстве не используется токсичный кадмий. Отсутствие этого материала также означает, что такие батареи должны быть свободны от эффекта памяти. Кроме того, благодаря использованию водорода в качестве катода, удалось добиться 50-процентного увеличения удельной емкости (по сравнению с никель-кадмиевыми батареями). На практике это значит, что с никель-металл-гидридными аккумуляторами плеер или другое подобное устройство будет работать на 50% дольше.

График разрядки никель-металл-гидридных аккумуляторов под нагрузкой немного отличается от никель-кадмиевых. По номинальному напряжению они не различаются (все те же 1,2 В). Но если батарея была полностью заряжена, то в течение некоторого времени напряжение на выходе составляет 1,4 В. После этого короткого промежутка оно падает до уровня 1,2 В, и дальше NiMH-батареи ведут себя так же, как и NiCd.

Если во время разрядки батареи двух этих типов ведут себя почти одинаково, то при зарядке сходства не наблюдается. Никель-кадмиевые батареи при зарядке практически не изменяют свою температуру. Никель-металл-гидридные вырабатывают тепло, причем при достижении полного заряда они могут нагреться весьма значительно.

Из-за этого для разных батарей нужны разные зарядные устройства. И хотя на рынке присутствуют универсальные приборы, обычно одновременно в них можно заряжать аккумуляторы только одного типа [273,274].

1.4.7. Литий – ионные аккумуляторы

Литий является самым легким металлом, в то же время он обладает и сильно отрицательным электрохимическим потенциалом. Благодаря этому литий

характеризуется наибольшей теоретической удельной электрической энергией. Вторичные источники тока на основе лития обладают высоким разрядным напряжением и значительной емкостью.

Первые работы по литиевым аккумуляторам были осуществлены Г.Н.Льюисом (G. N. Lewis) в 1912 году. Однако, только в 1970 году появились первые коммерческие экземпляры первичных литиевых источников тока. Попытки разработать перезаряжаемые литиевые источники тока предпринимались еще в 80-е годы, но были неудачными из-за невозможности обеспечения приемлемого уровня безопасности при обращении с ними.

В результате исследований, проведенных в 80-х годах, было установлено, что в ходе циклирования источника тока с металлическим литиевым электродом, на поверхности лития формируются дендриты. Прорастание дендрита до положительного электрода и возникновение короткого замыкания замыкания внутри литиевого источника тока является причиной выхода элемента из строя. При этом температура внутри аккумулятора может достигать температуры плавления лития. В результате бурного химического взаимодействия лития с электролитом происходит взрыв. Так, большое количество литиевых аккумуляторов поставленных в Японию в 1991г., было возвращено производителям после того, как в результате взрывов элементов питания сотовых телефонов от ожогов пострадали несколько человек [273,274].

Революцию в развитии перезаряжаемых литиевых источников тока произвели сообщения о том, что в Японии были разработаны аккумуляторы с отрицательным электродом из углеродных материалов [17-20]. В попытке создать безопасный источник тока на основе лития, исследования привели к замене неустойчивого при циклировании металлического лития в аккумуляторе на соединения внедрения лития в угле и оксидах переходных металлов. Углерод оказался очень удобной матрицей для интеркаляции лития. Удельный объем многих графитизированных материалов при

внедрении достаточно большого количества лития изменяется не более чем на 10% [21]. Потенциал углеродных электродов, содержащих не слишком большое количество интеркалированного лития, может быть положительнее потенциала литиевого электрода на 0,5-0,8 В. Чтобы напряжение аккумулятора достаточно высоким, японские исследователи применили в качестве активного материала положительного электрода оксиды кобальта. Потенциал литированного оксида кобальта относительно литиевого электрода составляет около 4 В, характерное значение рабочего напряжения – 3 В. При разряде аккумулятора происходит деинтеркаляция лития из углеродного материала (на отрицательном электроде) и интеркаляция лития в оксид (на положительном электроде). При заряде процессы идут в обратном направлении. Таким образом, процессы разряда и заряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой. Такие аккумуляторы стали называться литий – ионными [22], аккумуляторами типа кресла – качалки [23]. После сообщений о разработке литий – ионных аккумуляторов [23-26] начались интенсивные исследования интеркаляции лития в углеродные материалы, а затем и в материалы, обычно используемые для положительного электрода. К настоящему времени опубликовано несколько сотен работ на эту тему, среди которых есть публикации обзорного характера [27-29]. В 1991 году реорганизованной фирме «Moli Energy Ltd» были созданы образцы литий – ионных аккумуляторов дисковой (монетной конструкции) [30]. Элементы типоразмера 1225 при токе разряда 1 мА и токе заряда 0,5 мА имели емкость около 7 мА и ресурс 300 зарядно – разрядных циклов.

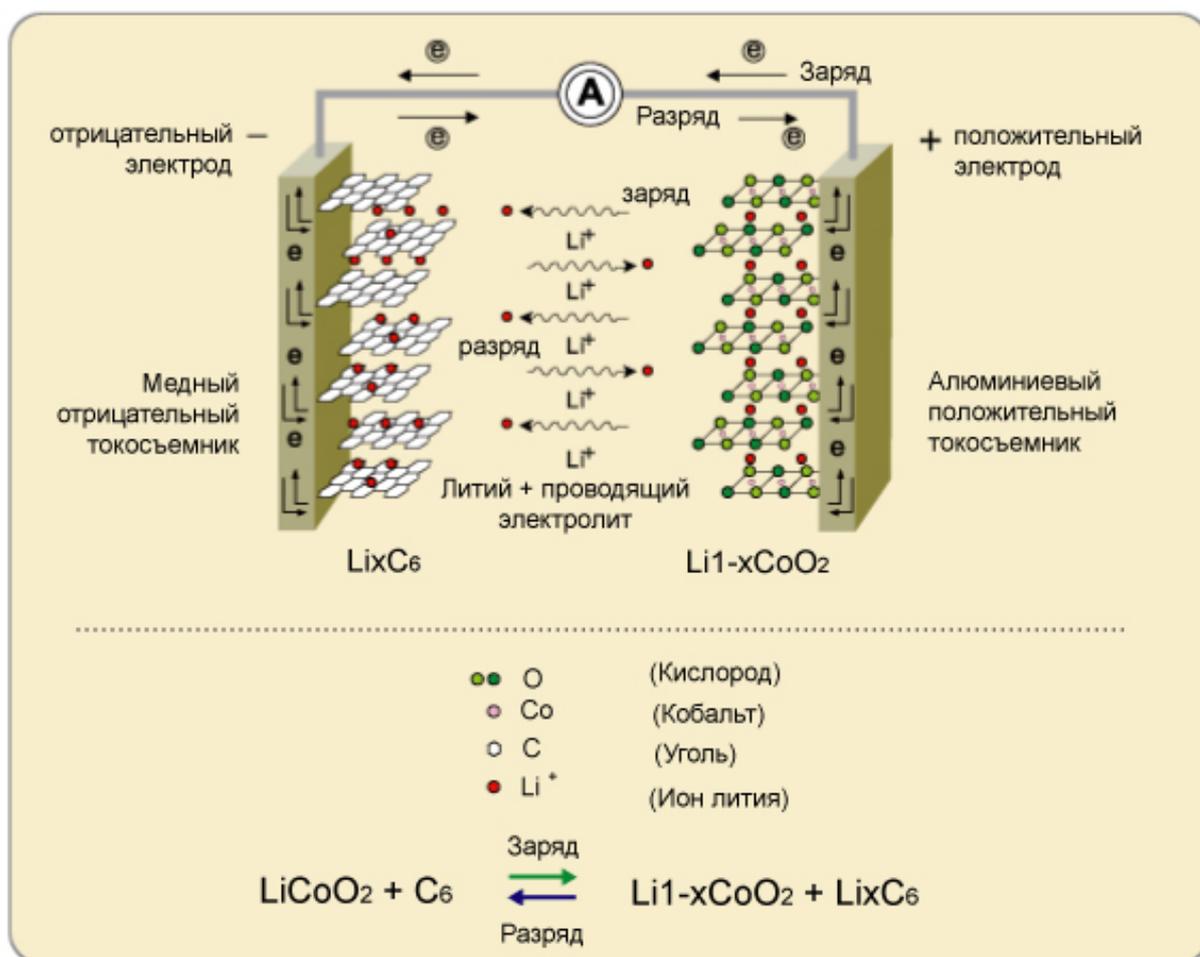


Рис. 1.7. Принцип схема работы Li-ion аккумулятора[35]

В Японии лидерство по производству литий – ионных аккумуляторов прочно удерживают фирмы « Sony», «Sanyo», которые выпускают не только миниатюрные дисковые, но и цилиндрические аккумуляторы спиральной конструкции, а также призматические аккумуляторы. По материалу отрицательного электрода литий-ионные аккумуляторы можно разделить на два основных типа: с отрицательным электродом на основе кокса (фирма Sony) и на основе графита (большинство других изготовителей). Источники тока с отрицательным электродом на основе графита имеют более плавную разрядную кривую с резким падением напряжения в конце разряда, по сравнению с более пологой разрядной кривой аккумулятора с коксовым электродом (см. рисунок).

Таблица 1.3. Сырье для изготовления материала анода основными изготовителями

Технология изготовления		
Коксовая	Графитовая-1	Графитовая -2
Sony, Asahi- Toshiba	Sanyo, Panasonic, Hitachi Maxell, Saft	Asahi-Toshiba, Panasonic, Moli, Sony
кокс	графит	графит

Поэтому, в целях получения максимально возможной емкости, конечное напряжение разряда аккумуляторов с коксовым отрицательным электродом обычно устанавливают ниже (до 2.5 V), по сравнению с аккумуляторами с графитовым электродом (до 3.0 V). Кроме того, аккумуляторы с графитовым отрицательным электродом способны обеспечить более высокий ток нагрузки и меньший нагрев во время заряда и разряда, чем аккумуляторы с коксовым отрицательным электродом.

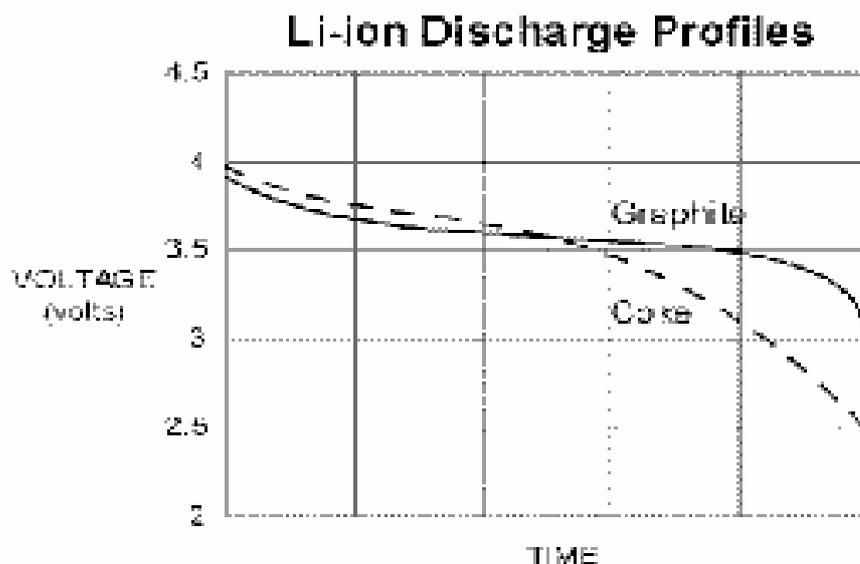


Рисунок 1.8. Характеристики разряда Li-ion аккумуляторов с коксовым и графитовым электродом.

Напряжение окончания разряда 3.0 V для аккумуляторов с графитовым отрицательным электродом является его основным преимуществом, так как полезная энергия в этом случае сконцентрирована внутри плотного верхнего диапазона напряжения, упрощая тем самым проектирование портативных устройств.

Производители непрерывно совершенствуют технологию литий-ионных аккумуляторов. Идет постоянный поиск и совершенствование материалов электродов и состава электролита. Параллельно предпринимаются усилия для повышения безопасности литий ионных аккумуляторов как на уровне отдельных источников тока, так и на уровне управляющих электрических схем.

Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее дорогими из доступных сегодня на рынке. Совершенствование технологии производства и замена оксида кобальта на менее дорогой материал может привести к уменьшению их стоимости на 50 % в течение ближайших нескольких лет.

Продолжается развитие других литий-ионных технологий, о чем говорят опубликованные результаты исследований. Так, согласно данным Fujifilm, разработанный этой фирмой аморфный композиционный окисный материал на основе олова для отрицательного электрода способен обеспечить в 1,5 раза более высокую электрическую емкость по сравнению с аккумуляторами со стандартным углеродным электродом. Дополнительные возможные преимущества аккумуляторов с этим материалом заключаются в большей безопасности, более быстром заряде, хороших разрядных характеристиках и высокой эффективности при низкой температуре. Недостатки на ранних этапах исследований обычно не упоминаются [273,274]. В год эти фирмы производят около 17 миллионов аккумуляторов. Начиная с 1994 года фирма «Sony» наладила выпуск аккумуляторов с довольно хорошими стабильными характеристиками. Наиболее показателен был аккумулятор типоразмера AA (в соответствии с номенклатурой, принятой в Японии, - US 14500), который весил 19 грамм и имел номинальную емкость 500 мА·ч при напряжении 3,6 В. Фирма гарантировала работоспособность аккумулятора в температурных интервалах от -20 до +60 °С (разряд) и от 0 до +45 °С (заряд). Удельная энергия таких аккумуляторов составляла около 95 Вт·ч·кг⁻¹ или 222 Вт·ч·дм⁻³. Наибольшую номинальную емкость, равную 2800 мА·ч, имели цилиндрические аккумуляторы типоразмера 26650 (масса 83г.). В Японии наряду с разработкой литий – ионных аккумуляторов небольших размеров значительное уделяют созданию крупногабаритных аккумуляторов, пригодных как для электромобилей, так и для сглаживания нагрузок в автономных электросетях. Объем промышленного выпуска литий-ионных аккумуляторов в других странах значительно уступает объему их производства в Японии, однако многие фирмы предполагают значительно расширить выпуск таких аккумуляторов, достойными конкурентами можно назвать Китай, Южную Корею и США. Большая работа по созданию литий-ионных аккумуляторов была проведена в американской фирме «Bellcore» [31,32].

Опытные образцы типоразмера AA имеют емкость 380 мА·ч (т.е. меньше, чем у аналогичных аккумуляторов фирмы «Sony»), но они были способны к разрядному в 20-минутном режиме без значительной потери емкости (<20%). Призматические литий-ионные аккумуляторы, созданные фирмой «Yardney Corp.» (США), имеют емкость 3 А·ч и удельную энергию 87 Вт·ч·кг⁻¹. Фирмой «SAFT» (Франция) полностью подготовлено производство литий – ионных аккумуляторов для использования, как в средствах связи, так и электромобилях [33,34].

Удельная энергия таких аккумуляторов 125-150 Вт·ч·кг⁻¹ при разряде малыми токами и 90-135 Вт·ч·кг⁻¹ при форсированных разрядах. Удельная мощность в последнем случае составляет 190-200 Вт·кг⁻¹. Снижение температуры до -30 °С приводит к уменьшению емкости на 20-25%, ресурс оценен в 400 зарядно – разрядных циклах. Литий является самым, химически активным металлом и используется именно в компактных системах, обеспечивающих энергией современную мобильную технику.

Литиевые катоды используются практически во всех батареях с большой емкостью. Но благодаря активности этого металла батареи получают не только очень емкими, они также имеют самое высокое номинальное напряжение. В зависимости от анода литий-содержащие элементы имеют выходное напряжение от 1,5 В до 4В.

Основной проблемой при использовании лития является его высокая активность, а следовательно пожаро и взрывоопасность, это очень негативный фактор , когда речь идет о батареях. Из-за этих проблем элементы на базе металлического лития, которые начали появляться еще в 70х-80х годах XX века, зарекомендовали себя своей низкой надежностью.

Чтобы избавиться от этих трудностей, производители батарей постарались использовать литий в виде ионов. Таким образом, им удалось получить все полезные электрохимические качества, не связываясь с капризной металлической формой. В литий-ионных элементах ионы лития связаны молекулами других материалов. Типичный Li-Ion-аккумулятор имеет

угольный анод и катод из литированного оксида кобальта или никеля. Электролит в своей основе имеет раствор солей лития.

Литиевые батареи имеют большую плотность, нежели никель-металл-гидридные. Скажем, в ноутбуках такие аккумуляторы могут работать в полтора раза дольше никель-металл-гидридных. Кроме того, литий-ионные элементы избавлены от эффектов памяти, которыми страдали ранние никель-кадмиевые батареи.

С другой стороны, внутреннее сопротивление у современных литиевых элементов выше, чем у никель-кадмиевых. Соответственно, они не могут обеспечить такие сильные токи. Если никель-кадмиевые элементы способны расплавить монету, то литиевые на это не способны. Но все равно мощности таких батареек вполне хватит для работы ноутбука, если это не связано со скачкообразными нагрузками (это значит, что некоторые устройства, например, винчестер или CD-ROM, не должны вызывать высоких скачков на предельных режимах – например, при начальной раскрутке или выходе из спящего режима). Даже несмотря на то, что литий-ионные батарейки выдерживают несколько сотен зарядок и разрядок, они имеют меньший срок службы, чем те, в которых используется никель [273,274].

Из-за того, что в литий-ионных элементах используется жидкий электролит (пусть даже отделенный слоем ткани), по форме они почти всегда являются цилиндром (или пластин). Хотя такая форма ничуть не хуже форм других элементов, с появлением полимеризованных электролитов литий-ионные батареи становятся компактнее и имеют разнообразные формы.

Литий-ионные батареи обладают следующими достоинствами:

1. достаточно быстро заряжаются;
2. имеют очень высокую плотность энергии (на 50% выше, чем NiCd) и, как следствие, небольшие размер и вес;

3. у них полностью отсутствует эффект "памяти", батарею можно заряжать в любой момент независимо от того, насколько она разрядилась;
4. имеют относительно низкую скорость саморазряда.

Литий-ионные батареи обладают следующими недостатками:

1. Наиболее дорогостоящие в настоящее время;
2. абсолютны нетерпимы к избыточному заряду, нужно строго соблюдать рекомендации по времени зарядки;
3. требуют осторожного и бережного обращения
4. содержат внутри токсичные вещества.
5. рабочие характеристики резко ухудшаются при температурах ниже нуля.

Литий-ионные батареи обладают следующими особенностями:

1. режим быстрой зарядки длится 3-4 часа;
2. необходимо следить за недопущением избыточного заряда батареи;
3. легко спутать с обычной литиевой батареей - не аккумулятором.
4. при попытке использовать зарядное устройство для другого типа батареи может произойти взрыв.

Сегодня под названием «литиевые батареи» объединены источники с различной химической начинкой:

литий/тионилхлоридные (Li/SOCl₂);

литий/серы оксид (Li/SO₂);

литий/никеля оксид (Li/NiO₂);

литий/марганца оксид (Li/MnO₂).

Наиболее изученный и технологически отработанный тип литиевых батарей — элементы на основе литий/марганца оксидов (Li/MnO₂ и Li/Mn₂O₄), поэтому из всей группы они самые доступные по цене. Их

емкость ниже, чем у материалов на основе кобальта, но они дешевле и не требуют такого сложного контроллера для управления процессами заряда-разряда. Li/NiO_2 имеет более высокую емкость, чем предыдущий оксид, но он труднее в изготовлении и может иметь проблемы в плане техники безопасности. Поэтому для повышения безопасности в аккумуляторах большой емкости начали использовать смешанные оксиды кобальта и никеля (20-30% никеля).

Батареи Li/SOCl_2 характеризуются самым высоким выходным напряжением (3,6 В), самым широким диапазоном температур (от -55 до $+85$ °С), очень малыми токами саморазряда и небольшим типовым током разряда. Однако батареи с таким типом электролита не любят высоких температур. А поскольку при значительных токах разряда на внутреннем сопротивлении батареи может выделяться тепло в превышающих допустимый уровень пределах, то в конструкцию элемента вводят предохранитель-ограничитель тока (терморезистор), не допускающий токовых перегрузок. Впрочем, существуют специальные серии таких элементов, способные выдавать повышенные токи разряда и нормально работать при высоких температурах. Достичь этого удалось благодаря специальной конструкции цилиндрического корпуса, препятствующей проникновению влажных паров снаружи, но не мешающей выходу газов.

Примерно такие же ограничения имеет и серия батарей на основе Li/SO_2 , которые тоже критичны к высоким температурам и не допускают сильноточного разряда, но имеют меньшее рабочее напряжение (3,0 В).

1.4.8. Литий - полимерные аккумуляторы

Литий-полимерные аккумуляторы (Li-pol) - последняя новинка в литиевой технологии. Имея примерно такую же плотность энергии, что и Li-ion аккумуляторы, литий-полимерные допускают изготовление в различных пластичных геометрических формах, нетрадиционных для обычных аккумуляторов, в том числе достаточно тонких и способных заполнять любое

свободное место. Возможность создания литий-полимерного (Li-pol) аккумулятора исследовалась более 25 лет. В основе идеи лежит обнаруженное явление перехода некоторых полимеров в полупроводниковое состояние в результате внедрения в них ионов электролита. Проводимость полимеров при этом возрастает более чем на порядок (до 40 раз). Этот процесс внедрения называют допированием. Основные исследования были сосредоточены на создании аккумулятора с металлическим анодом (литий или его сплав) и полимерным катодом в электролите твердом или загущенном на полимерной основе. В настоящее время такие аккумуляторы уже выпускаются промышленно. Это новое поколение перезаряжаемых источников тока с удельными характеристиками до 180 Втч/кг и 250-400 Втч/дм³ для портативных устройств разного рода, прежде всего для сотовых телефонов. Заряд литий-полимерных аккумуляторов производится до напряжения не выше 4,2 В. При начальном токе порядка 1 С полный заряд (при снижении тока до 0,05 С) достигается в течение 2,5 ч. Li-pol аккумулятор, называемый также "пластиковым", конструктивно подобен Li-ion, но имеет гелевый электролит. Анод отделен от катода полимерной перегородкой, композитным материалом, таким как полиакрилонитрит, который содержит литиевую соль. В результате становится возможной упрощение конструкции элемента, поскольку любая утечка гелеобразного электролита невозможна. Таким образом, при одинаковой удельной плотности, литий-полимерные батареи оптимальной формы могут хранить на 22% больше энергии, чем аналогичные литий-ионные. Это достигается за счет заполнения "мертвых" объемов в углах отсека, которые остались бы неиспользованными в случае применения цилиндрической батареи. Кроме этих очевидных преимуществ, литий-полимерные элементы являются экологически безопасными и более легкими, за счет отсутствия внешнего металлического корпуса.

Наиболее продвинутой технологией, используемой сегодня при создании аккумуляторов, является литий-полимерная. Уже сейчас среди

производителей как батарей, так и компьютерных устройств наметилась тенденция постепенного перехода к этому типу элементов. Главным преимуществом литий-полимерных батарей является отсутствие жидкого электролита. Анод отделен от катода полимерной перегородкой, композитным материалом, таким, как полиакрилонитрит, который содержит литиевую соль. Благодаря отсутствию жидких компонентов литий-полимерные элементы могут иметь практически любую форму, в отличие от цилиндрических батарей других типов. Обычными формами упаковки для них являются плоские пластины или бруски. В таком виде они лучше заполняют пространство батарейного отсека. В результате при одинаковой удельной плотности, литий-полимерные батареи оптимальной формы могут хранить на 22% больше энергии, чем аналогичные литий-ионные. Это достигается за счет заполнения "мертвых" объемов в углах отсека, которые остались бы неиспользованными в случае применения цилиндрической батареи. Кроме этих очевидных преимуществ, литий-полимерные элементы являются экологически безопасными и более легкими за счет отсутствия внешнего металлического корпуса [273,74].

1.5. Основные проблемы создания аккумуляторов с литиевым анодом

Первичные элементы, рассчитанные на работу в обычных условиях, можно разделить на два класса: элементы с жидким и с твердым катодом. В качестве жидких катодов-окислителей чаще всего используют тионихлорид и диоксид серы, которые одновременно являются и основой электролитов. Элементы с жидким окислителем характеризуются высокими удельными значениями мощности и энергии, работоспособны в широком диапазоне температур, но они пожаро – и взрывоопасны, поэтому их используют специальной технике [35]. В элементах с твердым катодом в качестве активного материала применяют оксиды марганца, меди, а также сульфид железа и фторированный углерод. В качестве электролитов в таких элементах используют растворы некоторых солей лития (перхлорат, гексафторарсенат,

тетрафторборат и т.д.) в органических неводных апротонных растворителях (пропиленкарбонат, диметоксиэтан, тетрагидрофуран, γ -бутиролактон и различные смеси). В зависимости от типа катодного материала рабочее напряжение элементов может достигать 3В (для диоксида марганца или фторированного углерода) или 1,5 В (для оксида меди или сульфида железа), в последнем случае литиевые элементы и традиционные элементы на основе марганцево – цинковой системы взаимозаменяемы. Именно первичные элементы с апротонным электролитом считают аналогами перезаряжаемых (вторичных элементов). Реакции, протекающие в первичных элементах с апротонными электролитами, сходны с реакциями, протекающими во вторичных элементах. И в тех и других элементах при разряде происходят одни и те же процессы – анодное растворение лития и катодное внедрение лития в кристаллическую материала положительного электрода. При заряде вторичного элемента электродные процессы протекают в обратном направлении. Уже в конце 1970-х годов были найдены материалы для положительного электрода, на которых катодное внедрение и анодная экстракция (катодное интеркалирование и анодное деинтеркалирование) лития протекают обратимо. Примерами таких соединений служат дисульфид титана и дисульфид молибдена. Основная проблема возникла с подбором материала для отрицательного электрода. При его заряде, то есть при катодном осаждения лития, возникают трудности, типичные для гальванической практики. Известно, что поверхность лития в апротонных электролитах, вследствие химического взаимодействия с компонентами электролита – органическим растворителем и анионами – покрывается тонкой пассивной пленкой (ее толщина не превышает несколько нанометров). Эта пленка имеет свойства твердого электролита с проводимостью по ионам лития, она хорошо защищает литий от взаимодействия с электролитом (то есть предотвращает саморазряд). На катоде литий осаждается в форме дендридов, и во многих случаях в зарядно – разрядных циклах пленка полностью обволакивает отдельные

микрочастицы лития, предотвращая их электронный контакт с основой. Такое явление, получившее название «инкапсулирование», приводит к тому, что при каждом заряде часть лития выбывает из дальнейшей работы. В связи с этим во вторичные элементы с металлическим литиевым электродом приходится закладывать избыточное (от 4 до 10-кратного) по сравнению со стехиометрическим количеством лития, при этом его эффективная удельная емкость уменьшается от теоретического значения 3828 до 380-800 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Кроме того, при дендритообразовании повышается вероятность коротких замыканий, а следовательно, пожаро- и взрывоопасность. Различные методы обработки поиск добавок к электролиту, с помощью которых можно предотвратить дендритообразование при катодном осаждении лития, дали положительные результаты. Например, было установлено, что добавки даже следовых количеств фтористого водорода в пропиленкарбонатный электролит способствуют осаждению лития не в виде дендритов, а в виде плотного мелкозернистого сплошного слоя [36-37]. Неоднократно указывалась на благотворное влияние обработки поверхности лития диоксидом углерода (или просто введения в электролит самого CO_2 , либо продуктов, выделяющих его при взаимодействии с литием [38-39]. Были найдены такие электролиты, в которых дендритообразование не происходит даже в отсутствие добавок. Примером такого электролита может служить раствор гексафторарсената лития в 1,3 – диоксолане (в этот раствор вводят трибутиламин, который препятствует полимеризации диоксолана [40-42]).

1.5.1. Практические работы по аккумуляторам с металлическим литием

Несмотря на ряд трудностей по созданию аккумуляторов с металлическим литиевым электродом, предпринимались попытки наладить их промышленное производство. Так, канадская фирма «Moli Energy Ltd» в 1987 году, начала серийный выпуск аккумуляторов типоразмера AA (что соответствует российскому типоразмеру 316) с положительными электродами из дисульфида молибдена. Аккумуляторы имели следующие

характеристики: начальное напряжение 2,3 В, емкость 600 мА·ч при разряде током 0,2 А до конечного напряжения 1,3 В. В отдельных случаях при разряде до конечного напряжения 1,1 В удавалось в первых циклах получить разрядную емкость до 800 мА·ч. По сообщению представителей фирмы, аккумуляторы ресурс в несколько сотен зарядно – разрядных циклов, однако эти данные оспаривали некоторые эксперты и потребители. Реально можно было говорить о ресурсе в 100 зарядно – разрядных циклов [35]. В 1989 году был создан усовершенствованный вариант аккумулятора с положительным электродом из сульфида молибдена состава Mo_6S_8 , который имел более высокое разрядное напряжение (от 2,3 до 1,8 В) и большую емкость (до 1000 мА·ч), а также допускал форсированный разряд током до 1А. Характеристики аккумуляторов фирмы «Moli Energy Ltd» могли бы считаться приемлемыми, несмотря на значительное снижение напряжения при разряде и малый фактический ресурс, но надежность аккумуляторов оказалась недостаточной. Летом в 1989 году были зафиксированы единичные случаи возгорания первичных литиевых элементов, а также отказы в работе аккумуляторов этой фирмы, поэтому их выпуск прекратили. В лаборатории реактивных двигателей Калифорнийского технологического института (США) были созданы образцы аккумуляторов с положительным электродом из дисульфида титана, но серийно такие аккумуляторы не выпускали, в основном из-за их низкого ресурса – 100-200 зарядно – разрядных циклов. Примерно такое же положение было с аккумуляторами, созданными фирмами «Honeywell», «Eveready Battery Co.Inc.» (США) и ОКТБ «Орион» при Новочеркасском политехническом университете (Россия). Специалистами японской фирмы «Matsushita Electric Industrial Co.» разработаны более качественные аккумуляторы типоразмера АА с использованием диоксида марганца в качестве активного вещества положительного электрода. Аккумуляторы имели разрядное напряжение от 3,2 до 2 В и емкость 800 мА·ч в начале работы, 600 мА·ч после 60 и 450 мА·ч после 200 зарядно – разрядных циклов.

1.5.2. Материалы, альтернативные металлическому литию

Проблемы, связанные с использованием в качестве отрицательного электрода металлического лития, пытались решить, заменив его на литиевый сплав. Наиболее подходящим посчитали сплав лития с алюминием. На таком электроде при разряде понижается концентрация лития (происходит вытравливания лития из сплава), а при заряде концентрация лития в сплаве возрастает. Химическая активность лития в сплаве несколько меньше, чем активность чистого металлического лития, так что потенциал электрода, изготовленного из сплава, более положителен (на 0,2-0,4 В) по сравнению с потенциалом электрода из чистого лития. Это приводит, с одной стороны, к снижению рабочего напряжения, а с другой – к уменьшению взаимодействия сплава с электролитом, то есть к уменьшению вероятности саморазряда. Специалистами фирмы «Matsushita Electric Industrial Co.» разработаны дисковые аккумуляторы марки VL 2020 с отрицательным электродом из литий – алюминиевого сплава и положительным электродом из оксида ванадия. Такие аккумуляторы характеризуются номинальной емкостью и 20 мА·ч при разряде от 3,2 до 2 В, их ресурс составляет около 1000 зарядно – разрядных циклов при разряде на глубину 10% и 450 циклов при разряде на глубину 20%. В лаборатории реактивных двигателей Калифорнийского технологического института были созданы образцы аккумуляторов с лучшими показателями: ресурс до 600 зарядно - разрядных циклов при разряде на глубину 50%. Небольшая глубина разряда, характерная для таких аккумуляторов, приводит к существенному снижению их удельных характеристик, то есть к практической потере преимуществ по сравнению с аккумуляторами с литиевым электродом. Недостаток литий – алюминиевых сплавов состоит в том, что при циклировании они очень сильно меняют удельный объем [35]. При глубоких разрядах происходит охрупчивание и осыпание электрода. Поэтому исследования в области изучения литий – алюминиевых сплавов в качестве материала отрицательных электродов не получили развития. Изменение удельных объемов сплавов лития с тяжелыми

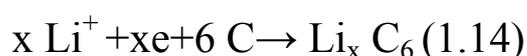
металлами (типа сплава Вуда) при циклировании меньше, чем изменение удельных объемов литий – алюминиевых сплавов. Варианты аккумуляторов с электродами на основе сплавов лития с тяжелыми металлами также были разработаны фирмой «Matsushita Electric Industrial Co.». Удельные характеристики таких аккумуляторов очень низкие, так что и данные считаются малоперспективными.

1.6. Материалы для отрицательного электрода (анода) литий – ионных аккумуляторов (литий – полимерных аккумуляторов)

Соединения внедрения лития в графит (слоистые соединения графита) известны давно [43,44]. В 1970-1980-х годах проводились активные исследования обратимой электрохимической интеркаляции лития в графит и некоторые другие материалы из растворов солей лития в апротонных растворителях [45-48].

Уже в первых работах по обратимой интеркаляции лития и особенно в работах связанных с проблемами литий – ионных аккумуляторов, было установлено, что интеркаляция лития в углеродные материалы представляет собой сложный процесс, механизм и кинетика которого определяются выбором углеродного материала и электролита. Факт такой зависимости точно установлен, однако данные разных авторов о ее природе оказались чрезвычайно противоречивыми. До сих пор одним из главных остается вопрос о том, какие именно свойства углеродного материала (структура, электронное строение, состав примесей) влияют на процессы интеркаляции и деинтеркаляции лития. Несмотря на указанную выше неопределенность, некоторые простые соотношения и явления установлены однозначно. Так, было установлено, что при первом контакте апротонного электролита с углеродным электролитом (независимо от его структуры) на нем устанавливается потенциал, значение которого в интервале от 2,5 до 3,5 В относительно литиевого электрода определяется наличием в составе электролита той или иной химической группы (в первую очередь

содержащую кислород). При катодной поляризации потенциал смещается в сторону отрицательных значений, и начинается внедрения лития. Одновременно происходит восстановление электролита (как растворителя, так и различных примесей), причем на поверхности углеродного материала этот процесс протекает гораздо легче (при менее отрицательных потенциалах), чем на поверхности металлического лития. Частично нерастворимые продукты восстановления образуют на поверхности углеродного материала пленку, которая по составу и свойствам аналогична пассивной пленке на поверхности лития. Таким образом, при первом заряде электричество расходуется как на интеркаляцию лития, так и на образование пассивной пленки. Полностью сформированная пленка предотвращает непосредственный контакт электролита с углеродом, и в дальнейшем восстановление электролита не происходит. Вторым очень важным фактом – влияние структуры углеродного материала на характер интеркаляции лития. Было установлено, что при интеркаляции лития в хорошо выраженные графитовые структуры можно получить термодинамически стабильные соединения LiC_6 . Активность лития в этом соединении равна единице, то есть потенциал такого соединения обычно равен потенциалу литиевого электрода. Большинство авторов записывают уравнение интеркаляции - деинтеркаляции в виде:



На кривой зависимости потенциала $\text{Li}_x \text{C}_6$ от степени интеркаляции x (т.е. на кривой заряда графитового электрода) отмечено несколько почти горизонтальных ступенек, соответствующих соединениям LiC_6 , $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$, $\text{Li}_{0.33}\text{C}_6$ [49]. Интеркаляция лития в графитовые структуры протекает при отрицательных потенциалах (основная часть внедряется при потенциалах отрицательнее 0,5 В), то есть активность лития в таких интеркалятах довольно велика. С одной стороны, это является преимуществом, так как приводит к повышению напряжения аккумулятора, но, с другой стороны, -

недостатком, поскольку восстановление электролитов на таких интеркалятах протекает интенсивнее, чем на неграфитизированных образцах. Кроме того, при интеркаляции лития в графитовые структуры часто происходит коинтеркаляция растворителя, вследствие которой графит разбухает и расслаивается. В аморфные структуры литий интеркалируется при более положительных потенциалах, как правило, в области от 0,9 до 0,0 В, в этом случае график зависимости потенциала от x представляет собой плавную кривую, соответствующую однородной системе. Неграфитизированные структуры не расслаиваются при интеркаляции лития. Выяснению, закономерностей изменения потенциала от степени интеркаляции x (термодинамике процесса интеркаляции) посвящены многочисленные исследования [50-65].

Установлено, что зависимость активности интеркалированного лития от его содержания имеет сложный характер, и природа этой зависимости до сих пор остается предметом дискуссий. Различные исследователи попытались найти корреляцию между структурой углеродистых материалов и их способностью к обратимой интеркаляции лития. Окончательно такая корреляция не установлена. В некоторых работах по этому поводу высказаны прямо противоположные мнения. Например, по мнению авторов статьи [66] обратимая интеркаляция возможна исключительно в материалы с хорошо выраженной кристаллической структурой графита и невозможна в аморфные материалы, а по мнению авторов работы [67] литий интеркалируется только в аморфные материалы. Многие ученые предполагают, что оптимальные материалы должны содержать аморфную матрицу с включением мезофазы – зародышей кристалликов графита. Такими материалами являются различные коксы, пирографит и продукты (карбонизации) различных полимеров. Это положение было подтверждено результатами исследования возможности интеркаляции лития в продукты пиролиза одних и тех же исходных веществ при разных температурах. Установлено, что оптимальная температура пиролиза соответствует образованию именно таких мезофазных

материалов [68,69]. В исследовательской практике применяют разнообразные углеродные материалы, а в промышленности – только некоторые специальные материалы, обеспечивающие удовлетворительные характеристики отрицательных электродов литий – ионных аккумуляторов. Среди таких материалов наиболее распространен материал, выпускаемый японской фирмой «Osaka Gas Co.» под названием «мезоуглеродные микробусы». Данный материал – продукт карбонизации пековых смол, проведенной в определенном температурном режиме [70,71]. Предполагают, что волокнистые материалы также перспективны для изготовления анодов [72-76]. Были исследованы углеродные материалы (полученные пиролизом некоторых органических соединений, в том числе поли (п-фенилена), фенолформальдегидной смолы, новолачной эпоксидной смолы, тростникового сахара), интеркаляционная емкость которых превышает значение $372 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, соответствующее предельному составу LiC_6 . Реальная интеркаляционная емкость может достигать до $600\text{-}700 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [76-89]. Причина такой повышенной интеркаляционной емкости, заинтересовала исследователей. Было установлено, что ионы лития, интеркалированные в графит, могут занимать различные места в кристаллической структуре графита – в межслоевом пространстве, на торцах и на поверхности графитовых кристаллитов [90]. Эти места различаются типом связи ионов лития с углеродом. В аморфных матрицах литий как бы растворен и распределен равномерно. Материалы типа «мезоуглеродные микробусы» рассматривают как смесь чистого графита и некоторого аморфного (турбостратного) материала. [91-98].

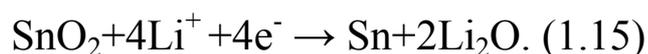
Кроме того, предполагается, что избыточные ионы лития могут внедряться в микрокаверны нанометровых размеров [99]. Также была обнаружена определенная корреляция между интеркаляционной емкостью и содержанием остаточного водорода в углеродистом материале [100,101]. Высказано предположение о возможности образования связей водород – литий [102]. Последующее изучение показало, что характеристики

разупорядоченных материалов со временем ухудшаются, а их повышенная интеркаляционная емкость проявляется только в начале работы [103-106].

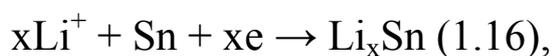
Большое влияние на процессы интеркаляции – деинтеркаляции оказывает пассивная пленка, образующаяся на поверхности углеродного материала при первом катодном заряде. Проблема образования пассивных пленок на углеродистых материалах рассматривается многими исследователями чуть ли не как центральная в вопросах создания литий – ионных аккумуляторов. Изучению механизма образования, состава, структуры и свойств таких пленок посвящено большое число работ. При разработке отрицательных электродов, углеродным материалам было уделено основное внимание, однако предпринимались попытки использовать и другие вещества. Одно время считали перспективными соединения углерода с азотом и бором [107-112].

Было установлено, что хотя начальная емкость (емкость на первых циклах) таких материалов и сопоставима с емкостью углеродных материалов, тем не менее при циклировании она заметно снижается. Наиболее обнадеживающие результаты получены при работе с композициями углерод – кремний [113-116].

В конце прошлого века внимание многих исследователей привлекли материалы на основе оксидов олова [117-124]. При использовании отрицательных электродов, изготовленных из таких материалов, литий внедряется не собственно в оксид, а в металлическое олово, которое образуется при первоначальной катодной поляризации электрода



Дальнейшее внедрение лития в олово формально протекает аналогично его внедрению в углерод



но коэффициент x в данном случае может быть довольно большим 4,4 (при внедрении в графит $x=1/6$). При $x=4,4$ теоретическая удельная емкость оловянного электрода составляет $991 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ или $7234 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{см}^{-3}$. Однако применение оксидов или других соединений олова сопряжено и с определенными. Общий (и основной) для всех металлических электродов недостаток – заметное изменение их удельного объема при интеркаляции лития. При внедрении лития удельный объем получающегося сплава (или двух двухкомпонентной системы) существенно увеличивается, что приводит к появлению больших внутренних напряжений и, как следствие, к растрескиванию электрода. Это, обуславливает появление высоких омических сопротивлений на границах между отдельными частицами металла и резкое повышение поляризации. Если для первичного источника тока данное обстоятельство может не играть существенной роли, то для вторичного источника тока (аккумулятора) оно может быть определяющим. Особенностью олова является то, что при помощи разных технологических приемах его можно получить в мелкодисперсном виде с характерным размером частиц в несколько нанометров. Один из факторов диспергирования олова – это его образование в матрице из оксида лития по уравнению (15) [125-131].

Другой принцип приготовления высокодисперсных частиц – использование сплавов и интерметаллических соединений олова [132-137].

Но и в этом случае устойчивость мелкодисперсной фазы олова или интерметаллического соединения обеспечивается наличием другой (неактивной) фазы. Довольно сложная методика изготовления отрицательных на основе олова – химическое осаждение олова в порах полимерной мембраны – предложена в работе [138]. Такая мембрана (поликарбонатный фильтр) имеет систему монодисперсных цилиндрических пор диаметром 50 нм. Перед осаждением олова мембрану наносят на токоотвод из фольги, а по окончанию процесса мембрану выжигают. Получается «щетка» из оловянных ворсинок, олово окисляется на воздухе до

кристаллического SnO_2 . Приготовленные таким образом электроды отличаются высокой стабильностью характеристик при циклировании и способны разряжаться огромными токами (полный разряд за 1 минуту). В работе [139] предложено использовать для изготовления отрицательных электродов двухфазную систему, состоящую из смеси порошков олова и интерметаллического соединения олова с сурьмой (SnSb). Ультрадисперсные порошки можно получать химическим восстановлением с помощью боргидрида. При внедрении в такую двухфазную систему литий попадает вначале в интерметаллид, фаза олова при этом играет роль стабилизирующей матрицы. После завершения этого процесса начинается интеркаляция лития в олово. Таким образом, «матрица» из олова не является инертной (как Li_2O), а вносит дополнительный вклад в емкость. На таких электродах достигается удельная емкость $360 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в течение 200 зарядно – разрядных циклов. Авторами работы [140] предложено получать интерметаллид состава Ni_3Sn_2 механохимическим методом – обработкой порошков никеля и олова в шаровой мельнице. Электроды на основе такого интерметаллического соединения имеют удельную емкость до $327 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ или $2740 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{см}^{-3}$. Таким же методом предложено получать интерметаллическое соединение индия с сурьмой (InSb) [141]. Электроды из этого соединения имеют приемлемые характеристики, но им присущи и серьезные недостатки – индий дорог, а сурьма – токсична. Впоследствии индий удалось заменить на медь, а сурьму – на олово [142,143].

Интерметаллическое соединение Cu_6Sn_5 также оказалось вполне приемлемым в качестве матрицы для интеркаляции лития. В интервале потенциалов от 2,0 до 0,2 В в такую матрицу удается внедрить литий до образования соединения состава $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Sn}_5$. Правда, такая интеркаляция сопровождается заметным изменением удельного объема, но за счет уменьшения размера частиц интерметаллида этот эффект нивелируется. Более удачным следует считать предложение получать

микрокомпозиционный материал из интерметаллида Cu_6Sn_5 и металлической меди [144].

Материал готовят механическим сплавлением эквипотенциальной смеси порошков меди и олова в высокоскоростной планетарной мельнице в атмосфере аргона. Перспективным материалом для отрицательного электрода считают аморфные оксиды кремния и олова $\text{SiO}\cdot\text{SnO}$ [145].

Порошки данных оксидов также получают в планетарной мельнице из исходных монооксидов. Электроды из такого материала имеют начальную емкость $\sim 600 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, которая за первые 20 зарядно – разрядных циклов снижается до $350 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. В последнее время для изготовления отрицательных электродов литий – ионных аккумуляторов наряду с наиболее популярными оловосодержащими соединениями предложено использовать другие материалы. Например, в работе [146], описано соединение внедрения KC_8 ; в статье [147] — илицид магния Mg_2Si (начальная емкость $1370 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, которая, однако, за первые 10 зарядно-разрядных циклов равномерно снижается до $100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$); в работе [148] — сложный нитрид $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ (начальная емкость $760 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, но также уменьшающаяся со временем); в статье [149] — натрий-молибденовая бронза состава $\text{Na}_{0,25}\text{MoO}_3$, которая обладает интеркаляционной емкостью по литию $940 \text{ A}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ (или $4000 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{см}^{-3}$). Однако область применения литий-ионных аккумуляторов с электродом из этой бронзы довольно узкая, так как при разряде потенциал изменяется в очень широких пределах — от 3 до 0.005 В. В работах [150-152], для изготовления отрицательного электрода предложено использовать материал на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а в статье [153] — сплав лития с цинком. Последний можно получить методом контролируемого осаждения из паров индивидуальных металлов, для чего смесь паров конденсируют на титановом токоотводе, охлаждаемом сухим льдом. Образовавшаяся микроструктура позволяет проводить циклирование с высокими плотностями тока.

Известно, что литий дает сплавы с кремнием вплоть до состава Li_4Si , которому соответствует теоретическая удельная емкость $4000 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Однако внедрение лития в кремний сопровождается большими изменениями удельного объема. Авторы работы [154] применили лазерно-индуцированный метод приготовления порошка кремния из силана. Полученные частицы имели размер всего $\sim 80 \text{ нм}$ и не разрушались при циклировании. Электроды, изготовленные из смеси такого кремниевого порошка с сажей, после десятого цикла имели практическую емкость $1700 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, после двадцатого — $1300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. В работе [155] в качестве отрицательного электрода использовали наноконкомпозиты из микрочастиц кремния в матрице из нитрида титана. В этом случае литий внедряется в кремний. При содержании кремния 33% емкость композита достигает $300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и не меняется в течение 20 циклов (данные о более длительном циклировании отсутствуют). Наноконкомпозит Si/TiN также готовят в высокоскоростной шаровой мельнице.

Следует упомянуть и о важных технологических проблемах изготовления отрицательных электродов, к которым прежде всего надо отнести трудности создания связующих материалов и токоотводов, несовершенство технологии изготовления самих электродов, которая не позволяет обеспечить их одинаковую (малую) толщину, а также проблемы, связанные с коррозией электродов и т.п.

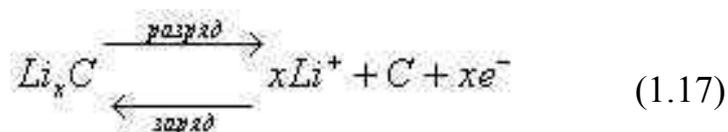
Таблица 1.4. Удельная электрическая емкость и структурные показатели отрицательных электродов литий –ионных ХИТ [44,156]

Углеродный материал электрода	Параметры		Удельная емкость $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$
	$d_{0,02}, \text{ нм}$	$L_c, \text{ нм}$	
Углерод из поли-2-хлор-1-фенил-ацетилена	Аморфный	—	145
Пиролитический углерод из бензола	0,349	10	300
Углеродное волокно на основе ПАН-волокна	0,342	—	80

Углеродное волокно из пековой мезофазы	0,339	23,7	180
Шарики из пековой мезофазы	0,336	63,5	250 (212)
Углерод из фурфурилового спирта	—	—	320
Искусственный графит	0,357	60,0	100
Доменный графит	0,354	100	0

1.6.1. Наноструктуры для литий-ионных (полимерных) аккумуляторов

Одним из наиболее перспективных материалов для хранения энергии в Li^+ -ионных аккумуляторах являются углеродные наноструктуры. Аккумуляторы такого типа необходимы для работы сотовых телефонов, портативных компьютеров и многих других устройств. В настоящее время в большинстве Li^+ -ионных аккумуляторов используются графитовые аноды, в которых происходит интеркаляция и деинтеркаляция лития:



При оптимальных условиях интеркаляция лития в природный графит (при нормальном давлении) может происходить до образования LiC_6 [269]. Это соответствует удельной емкости аккумулятора $372\text{mA}\cdot\text{ч/г}$. Для промышленных электродов удельная емкость обычно равна $\sim 330\text{mA}\cdot\text{ч/г}$. Конечно, анод из металлического лития обеспечивает гораздо большую емкость - $3860\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ [270], однако его применение ограничено из-за малого числа рабочих циклов и ряда других технологических и эксплуатационных проблем, включая проблемы безопасности. Характеристики аккумуляторов с анодами на основе углерода можно существенно улучшить, увеличив количество внедряемых ионов лития. В поисках более эффективного материала исследователи обратили внимание на углеродные наноструктуры,

в особенности нанотрубки. Экспериментально изучены аноды, как из одностенных (ОСНТ), так и многостенных (МСНТ) нанотрубок. Первые результаты показали незначительное увеличение обратимой емкости, так как большая часть лития расходовалась на необратимые процессы и таким образом не использовалась в последующих циклах. (При работе Li-ионного аккумулятора кроме обратимого процесса интеркаляции-деинтеркаляции на углеродном аноде протекают необратимые процессы, приводящие к дополнительным затратам лития, например, восстановление электролита и образование твердых пассивирующих пленок; ими обусловлена необратимая емкость). В последующих работах выяснили, что емкость углеродных нанотрубок по литию в Li-ионных аккумуляторах может превышать теоретическое значение для графита, при этом электрохимические характеристики зависят от структуры нанотрубок. В работе [271] при первом заряде для слабографитизированных (т.е. более дефектных) нанотрубок, синтезированных пиролизом, была достигнута удельная емкость $680 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$, а для графитизированных - $282 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$. После 20 циклов заряда-разряда емкость для слабографитизированных нанотрубок понизилась до 65.3%, а для графитизированных сохранилась на уровне 91.5% от первоначальной величины. В работе [272] пучки ОСНТ, полученные дуговым методом, в первом цикле имели обратимую емкость $430 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$, которая после 5 следующих циклов снизилась до 30% от первоначальной величины. Авторы объяснили это снижение неоптимальностью конфигурации расположения нанотрубок в пучках. Стало очевидным, что для создания эффективных систем хранения энергии в углеродных наноматериалах необходимо выяснить механизмы и каналы обратимой интеркаляции ионов лития, и, соответственно, найти оптимальные методы синтеза и последующей обработки. Этим вопросам посвящен ряд теоретических исследований. В последние годы в мире активно ведутся исследования и разработки по замене углеродного анода литий-ионного (полимерного) аккумулятора на более энергоемкие материалы, способные разряжаться с большими скоростями. На

роль таких новых альтернативных электродов претендуют металлические композиты, состоящие из нескольких компонентов, удачно дополняющих друг друга по электрохимическим и механическим свойствам. Актуальное значение придается уменьшению размера частиц активной массы до уровня микро- и нанометров, для чего применяются новые технологические приемы в том числе механоактивация и механосинтез. Наноструктурные электродные материалы отличаются от традиционных способностью аккумулировать значительно большие количества лития, не претерпевая при этом необратимых изменений структуры. Однако отрицательной стороной измельчения исходного материала является рост необратимых емкостных потерь, пропорциональных площади суммарной поверхности частиц. Поэтому внедрение нанотехнологий в производство литиевых источников тока представляет собой сложную и многоэтапную задачу. Ученые Придатко К.И., Исупов В.П., Чуриков А.В. Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского и Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, применяли механохимический метод синтеза оловосодержащего нанокompозита посредством механической активации неактивного к поглощению лития интерметаллида FeSn. При этом возможен распад интерметаллида FeSn на обогащенную оловом активную литий-аккумулирующую фазу FeSn₂ и инертную по отношению к литию фазу Fe₅Sn₃, которая играет роль сдерживающей механическое напряжения матрицы. Ими был оптимизирован режим механохимического синтеза и проведено электрохимическое тестирование синтезированных материалов на глубину, скорость и обратимость интеркаляции/денинтеркаляции лития из неводного электролита. А также разработана методика изготовления электродов и подобраны условия эксперимента (количество связующего компонента, давление прессования электродов, режим циклирования). Наиболее перспективные составы нанокompозита были отобраны для испытаний в макетах литиевого аккумулятора. Исследователями Sandia National Laboratories был разработан новый композитный материал на основе

кремния и графита для применения в анодах литий-ионных аккумуляторов, что должно позволить добиться большей емкости аккумуляторных батарей. Ученые рассказали, что в течение трех лет работали над разными материалами и перепробовали чистый графит, оксиды, нитриды и разного рода композитные материалы, остановившись в конце концов на кремний-углеродном композите. Применение кремний-углеродного анода позволяет добиться емкости, большей емкости аккумулятора с графитовым анодом в 10 раз, однако при перезарядке аккумулятора возникали проблемы: анод не выдерживал большого тока и разрушался, что приводило к снижению емкости в каждом последующем цикле перезарядки. Решение было найдено в применении в аноде материала с устойчивыми к действию большого тока кремний-углеродными микроструктурами. Впрочем, в коммерческих аккумуляторах пока новые аноды практически не применяются, так как небольшое снижение емкости с течением времени все же наблюдается. Исследователи Sandia надеются, что в обозримом будущем это снижение будет достаточно малым для того, чтобы начать производство аккумуляторов с композитными кремний-углеродными анодами.

1.7. Материалы для положительного электрода (анода) литий-ионных аккумуляторов (литий – полимерных аккумуляторов)

Выбор материала для положительного электрода литий-ионных аккумуляторов ограничивается литированными оксидами кобальта, никеля и марганца. Электроды из материала на основе литированного оксида кобальта отличаются наименьшей поляризацией и наибольшей удельной емкостью. Работа положительного электрода сводится к деинтеркаляции лития при заряде аккумулятора и к интеркаляции лития при разряде



Технические характеристики высокопотенциальных электродов (т.е. электродов с потенциалом разомкнутой цепи $\sim 4\text{В}$ относительно литиевого электрода, что обеспечивает разрядное напряжение выше 3В) примерно одинаковы. Выбор материала активного вещества положительного электрода в какой-то степени зависит от вкуса исследователей. Почти все японские производители ориентируются на оксиды кобальта, которые заметно дороже других материалов, но их промышленный синтез относительно прост и воспроизводим.

Во Франции и Канаде предпочтение отдают более дешевому оксиду никеля. Литированный оксид никеля работает при менее положительном потенциале, чем оксид кобальта, что несколько снижает требования к устойчивости электролита к окислению при заряде. В то же время разрядная кривая электродов из оксида никеля более крутая, т.е. изменение напряжения по мере разряда в элементах с электродами из оксида никеля больше, чем в элементах с электродами из оксидов марганца или кобальта. В США используют главным образом материалы на основе оксидов марганца (литий-марганцевые шпинели), которые считаются наиболее экономически эффективными и экологически безопасными [157]. Химические характеристики положительных электродов в значительной степени зависят от технологии их изготовления. В большинстве опубликованных статей рассмотрены в основном технологические вопросы; исследованию механизмов процессов, протекающих на таких электродах, уделено меньше внимания. Технология синтеза литированных оксидов основана на применении разнообразных высокотемпературных (спекание) и низкотемпературных (золь-гель, ионный обмен, осаждение из растворов) процессов. Литированный оксид кобальта получают в основном по низкотемпературной технологии [158], литированный оксид никеля — спеканием [159,160].

Многочисленные работы по усовершенствованию положительных электродов литий-ионных аккумуляторов сводятся главным образом к

улучшению их структуры. Это достигается как технологическими приемами, так и введением различных модификаторов.

Например, было установлено, что кобальтат лития со структурой O_2 имеет более выраженную слоистую структуру (подходящую для обратимой интеркаляции лития), чем обычный кобальтат лития со структурой O_3 [161]. Модификацию со структурой O_2 предложено получать, в частности, ионным обменом из кобальтата натрия ($\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$) и бромида лития в растворе гексилового спирта. Хотя по многим параметрам материал со структурой O_2 почти не отличается от материала со структурой O_3 , он более стабилен при циклировании. Другая технология приготовления кобальтата лития с хорошей текстурой (с преимущественной ориентацией кристаллитов по направлению интеркаляции лития) основана на радиочастотном магнетронном напылении тонких пленок на разные токопроводящие подложки [162], что также способствует обратимому циклированию, т.е. повышению ресурса аккумуляторов. Для получения высокодисперсных порошков LiCoO_2 , обладающих повышенной обратимостью циклирования, было предложено использовать оригинальный метод суперкритического водяного синтеза [163]. С этой целью водные растворы LiOH , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и H_2O_2 под давлением 30 МПа при 400°C подают в электрическую печь, где за 30 с происходит синтез.

Для получения высокодисперсных порошков LiCoO_2 предложен [164], метод эмульсионной сушки.

Как отмечалось, одно из преимуществ кобальтата лития заключается в достаточно высоком потенциале разряда положительного электрода, при котором происходит его литирование. Однако это свойство является одновременно и недостатком, поскольку заряд положительного электрода происходит при еще более положительных потенциалах, при которых возможно окисление электролита на каталитически активной поверхности кобальтата (или углеродной добавки, используемой для повышения электропроводности активного слоя). Для преодоления этого недостатка в

работе [165], предложен оригинальный метод модификации поверхности электрода, который состоит в нанесении на нее тончайшего (толщиной не более 0.1 мкм) слоя алмазоподобного углерода методом плазменного напыления из этилена. Полученные электроды стабильно циклируют в интервале потенциалов от 3.0 до 4.2 В с удельной емкостью более 200 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

Известно, что при нагревании кобальтат лития разлагается с выделением кислорода, и этот процесс протекает особенно быстро, если порошки высокодисперсны. Для повышения стабильности структуры кобальтата лития при циклировании, его покрывают пленкой SnO_2 , которую наносят по золь-гель-технологии и затем отжигают [166].

Аналогичный метод использован для модификации смешанного соединения $\text{LiSr}_{0.002}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ [167]. На порошок этого соединения наносили слой $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а затем отжигали на воздухе при 600°C . В процессе отжига образовывалось покрытие из MgO , которое препятствовало окислению электролита при заряде электрода и приводило к увеличению разрядной емкости со 145 до 160 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и повышению стойкости при циклировании (снижение емкости составило не более 0.4 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ за 1 цикл).

Для защиты электролита от окисления при заряде, а также для повышения термической стойкости кобальтата лития авторы работы [168], наносили на порошок LiCoO_2 покрытие из LiMn_2O_4 .

Характеристики литированных оксидов значительно улучшаются, если используют смешанные оксиды, в частности смешанные оксиды кобальта и никеля. Материалы на основе таких соединений были предложены давно, но до сих пор их совершенствуют [169,170]. Большой интерес представляют сложные смешанные оксидные материалы. Так, кроме уже упоминавшегося, $\text{LiSr}_{0.002}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ можно отметить материал состава $\text{Li}_8(\text{Ni}_5\text{Co}_2\text{Mn})\text{O}_{16}$, отличающийся достаточно высокой удельной емкостью ($\sim 150 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) и стабильностью при циклировании (снижение емкости $\sim 0.4 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ за 1 цикл) [171]. Материал получают тонким синтезом из растворов солей

соответствующих металлов в метаноле и тетрагидрофуране с последующим контролируемым отжигом.

Особо следует отметить перспективные смешанные материалы, состав которых можно описать общей формулой $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$. За счет частичной замены в таких материалах чрезвычайно дорогого кобальта на дешевое железо можно снизить стоимость литий-ионных аккумуляторов [172,173].

В первых образцах доля железа была невелика ($y < 0.1$); но позже были разработаны материалы с $y = 0.24$. К сожалению, полученные материалы характеризуются слишком большой скоростью снижения емкости при циклировании.

Основной недостаток никелатов лития, используемых в качестве материала положительного электрода, состоит в невозможности проведения полной деинтеркаляции лития; как правило, соединения Li_xNiO_2 циклируют только в интервале $0.5 < x < 1.0$. Более глубокое делиитирование приводит к необратимым структурным изменениям. В то же время обнаружено, что материал с нарушенной стехиометрией состава $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ может обратимо циклировать во всем диапазоне изменения x (т.е. $0 < x < 1$) [174]. Расширение диапазона циклирования никелатов достигается и при использовании смешанных оксидов. Получили распространение смешанные литированные оксиды никеля и кобальта (при небольшом содержании последнего. Предложен [175] смешанный оксидный материал со слоистой структурой O_2 , состав которого описывается формулой $\text{Li}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$. В структурном отношении этот материал аналогичен слоистому кобальтату [176] и его также получают ионным обменом из натриевой бронзы $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ (или в более общем виде $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y})\text{O}_2$). Разрядная емкость такого материала составляет $\sim 180 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, но на разрядной кривой проявляются две ступени: при потенциале $\sim 3.9\text{В}$ происходит перенос электрона на $3d$ -уровень никеля, а при потенциале 2.9 В – изменение валентности марганца от $+4$ до $+3$.

Серия никелатов лития, модифицированных магнием состава $\text{Li}_{1+x}\text{NiMg}_y\text{O}_{2+2z}$ описана в работе [177]. Введение магния приводит к стабилизации структуры никелата, что, с одной стороны, позволяет проводить его более глубокое делитирование, т.е. приводит к росту удельной емкости, а с другой, – снижает спад емкости при циклировании. Материал с $x = 0.15$ имеет удельную емкость $\sim 145 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, которая за первые 30 циклов лишь немного увеличивается. Литированные оксиды никеля-магния со слоистой структурой и с примерно одинаковыми характеристиками описаны в работах [178,179]. Литированные оксиды никеля дешевле литированных оксидов кобальта, но и в этом случае частичная замена никеля на железо считается экономически оправданной. Попытки такой замены предпринимались,[180,181] хотя и без особого успеха: обратимо циклировали только материалы состава $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ при $y < 0.1$.

Из литированных оксидов марганца для изготовления положительных электродов чаще всего используют шпинели, близкие по составу к LiMn_2O_4 . При внедрении лития в такой материал (т.е. при разряде литий-ионного аккумулятора) образуются соединения состава $\text{Li}| + \sqrt{v}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Такие электроды имеют номинальное значение потенциала $\sim 3\text{В}$. При деинтеркаляции лития (при образовании соединений типа $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$) значение потенциала близко к 4 В. Описано много вариантов технологии получения разных по составу шпинелей (LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ и т.п.) [182-191]. Наилучшие результаты получены при использовании низкотемпературных «мокрых» технологий, позволяющих синтезировать достаточно мелкодисперсные материалы [192-200] хотя существуют и приемлемые варианты высокотемпературных технологий [201]. При исследованиях шпинелей основное внимание уделяют параметрам их кристаллической решетки. Внедрение лития в шпинель сопровождается уменьшением параметра a кубической решетки [202-207] и линейным снижением температуры фазового перехода, что связано с диспропорционированием шпинели и потерей некоторого количества кислорода.

Недостатком литий-марганцевых шпинелей (наряду с несколько меньшей по сравнению с кобальтатами и никелатами удельной емкостью) является значительное снижение емкости при циклировании, особенно при повышенных температурах. Причины ухудшения характеристик шпинельных электродов рассмотрены в работе [208]. Методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием показано [209], что саморазряд шпинельных электродов сопровождается одновременным окислением растворителя на частицах углеродной электропроводящей добавки.

В последнее время внимание исследователей привлекли нешпинельные метастабильные и разупорядоченные литий-марганцевые структуры, в том числе моноклинная и орто-ромбическая модификации [210-217]. Хорошие характеристики таких материалов обусловлены, в частности, высокой плотностью дефектов на границах их кристаллитов и малым размером самих кристаллитов (5-20 нм). Для получения таких структур рекомендуют допировать шпинели малыми количествами других элементов, таких как алюминий или калий. [218-221]. Так, моноклинная модификация $\text{LiAl}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ имеет емкость 130-150 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при циклировании в интервале потенциалов от 2.0 до 4.4 В.¹⁹² Материал состава $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_2$ в орторомбической модификации имеет удельную емкость 150, $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ а в моноклинной 200 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [222], причем падение емкости за 1 цикл для этих материалов было $\sim 0.05\%$, тогда как для обычных шпинелей эта величина превышает 0.5% за 1 цикл.

Другой путь повышения стабильности материалов положительных электродов при циклировании состоит в получении аморфных (или аморфизированных) материалов, например, такого сложного соединения как $\text{Li}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnO}_{2.85}\text{I}_{0.12}$ [223,224]. За первые 40 циклов его емкость не только не уменьшалась, а возрастала со 120 до 125 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Авторы работы [225], предлагают вообще исходить из аморфного диоксида марганца Li_xMnO_2 , который в интервале потенциалов от 4.0 до 1.5 В циклирует на глубину более 400 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, что соответствует изменению x от 0 до 1.6. Ясно, что емкость

таких электродов будет ниже, но все же ее значения вполне приемлемы (260 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в интервале от 4.0 до 2.5 В).

Еще один подход к получению стабильных материалов — использование золь-гель-технологии. Особенно интересен ее вариант с использованием суперкритической сушки.

Например, в статье [226], описана технология, при которой вначале из водного раствора перманганата калия и фумарата лития получают гидрогель, после чего проводят замещение воды на ацетон, а затем на гексан. Полученный таким путем гексаногель сушат в условиях, близких к критическим. При этом исчезает пограничное натяжение и сохраняется чрезвычайно мелкодисперсная структура. Электроды из материала состава $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}_{2.5}$ при разряде до 2.9 В имели емкость $\sim 440 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

Кроме литий-марганцевых шпинелей, допированных алюминием, для применения в литиевых аккумуляторах перспективны материалы, в которых часть атомов марганца замещена хромом [227-229]. Авторы работы приготовили образец литий-марганцевой шпинели с хорошо выраженной кристалличностью (с крупными кристаллитами). Материал проявил стойкость при циклировании, хотя емкость была не очень высокой (менее $80 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$).

Выше отмечалось, что для защиты электролита от окисления и повышения термической стойкости материала электрода авторы работы [230], использовали покрытие частиц кобальтата лития тонким слоем оксидов марганца. Та же группа исследователей предложила и «обратный» вариант — нанесение кобальтата лития на частицы литий-марганцевой шпинели [231]. Такое покрытие наносят в виде геля из ацетатов лития и кобальта, затем образец отжигают. Этот прием позволяет снизить спад емкости с 1.1 до $0.06 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ за 1 цикл.

Применение некоторых смешанных кобальт-марганцевых шпинелей обеспечивает разряд при очень высоких потенциалах — номинально $\sim 5\text{В}$. При использовании таких материалов в аккумуляторах очень жесткие

требования предъявляют к электролиту (который не должен окисляться при потенциале $\sim 5.3\text{В}$). В принципе, сама по себе возможность повышения напряжения аккумулятора весьма заманчива. «Пятивольтовые» материалы разрабатывают уже несколько лет [232-234]. К настоящему времени описаны два таких материала: $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ и LiCoMnO_4 .

Кроме литированных оксидов кобальта, никеля и марганца для изготовления положительного электрода предлагали использовать и другие материалы, например, литированные оксиды хрома (с емкостью $\sim 200 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) [235-238]. Последнее соединение имеет теоретическую удельную емкость $170 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Перспективы применения таких материалов пока не ясны, хотя использование в качестве активного материала положительного электрода такого дешевого соединения, как LiFePO_4 , представляется заманчивым.

Материалы на основе оксидов ванадия имеют достаточно высокие значения удельной емкости, но их напряжение меняется по мере разряда в очень широких пределах, а это недопустимо в источниках тока, предназначенных для питания электронной аппаратуры.

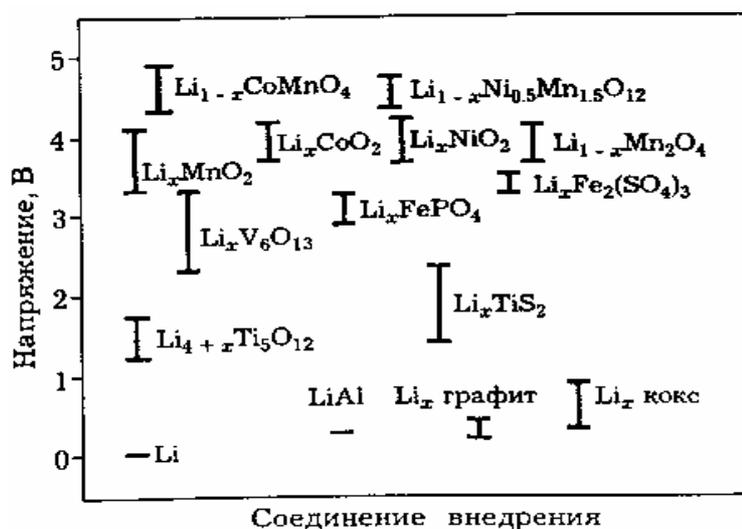
Таблица.1.5. Материалы катода для литий-ионных аккумуляторов (литий-полимерных аккумуляторов)[35].

Материал катода	Примечание
Кобальтат лития и материалы на его основе LiCoO_2 Очень дорог, дефицитен, токсичен, но однако используется почти в 70% ЛИА так имеет ценный комплекс электрохимических, технологических свойств, существенные недостатки компенсируются оптимальным комплексом свойств.	Получают две формы LiCoO_2 , соединение синтезированное при высокой температуре, имеет слоистую структуру, при низкой температуре-структуру шпинели. В коммерческих ЛИА в основном используется высокотемпературная форма стехиометрического кобальтата лития, который циклируется в диапазоне напряжений 2,5-4,3В в интервале составов $0,5 < x < 1$ с обратимой ёмкостью $135-150 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.
Альтернатива LiCoO_2 , композиции	Высокотемпературную форму

<p>где основа является LiCoO_2, с вводом различных добавок, изменением стехиометрической формы, целью улучшение электрохимических свойств.</p>	<p>LiCoO_2 получают методами твёрдофазного синтеза из карбоната или оксида кобальта и оксида или гидрооксида лития высокотемпературным отжигом $700\text{--}850^\circ\text{C}$ на воздухе или атмосфере кислорода, методом золь-гель-технологии из соли низших карбоновых кислот, синтез с применением механохимической обработки. также используют нестехиометрическую форму кобальтата лития, это приводит к увеличению ёмкости, улучшению циклируемости, снижает потери заряде-разряде.</p>
<p>Кобальтат лития LiCoO_2 допированный другими металлами ($\text{LiCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$). Допанты: никель, железо, марганец, алюминий, магний.</p>	<p>Допируют для улучшения электрохимических характеристик и удешевления сырья. Никель, железо, марганец, улучшает циклирование LiCoO_2, алюминий повышает напряжение заряда-разряда Оптимальные составы: $\text{LiCo}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($y=0,05\text{--}0,25$), $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$</p>
<p>Материал катода</p>	<p>Примечание</p>
<p>Никелат лития LiNiO_2 и материалы на его основе, имеет более низкую стоимость, менее токсичен, более высокую практическую удельную емкость (185 и $210 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при заряде $4,1$ и $4,2 \text{ В}$) однако в промышленных ЛИА пока не используется из-за трудности получения соединения со стехиометрическим и воспроизводимым составом</p>	<p>На практике получаемое соединение имеет состав $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_1+z\text{O}_2$, причем z зависит от условий получения и в среднем находится в интервале $0,05$ до $0,20$. Оптимизация процесса синтеза уменьшает z, но до сегодняшнего дня величин меньших $0,01\text{--}0,02$ достичь не удалось. Нестехиометрия возникает вследствие нестабильности никеля в трехвалентном состоянии при высокой температуре.</p>
<p>Смешанные литированные оксиды на основе никеля и марганца. LiNiO_2 и LiMnO_2, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2(1)$. Композиты на его основе Li_2TiO_3</p>	<p>Оптимальные электрохимические характеристики, но неустойчиво на воздухе(1).</p>
	<p>$200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ ($2,5\text{--}4,5 \text{ В}$) при незначительном снижении на</p>

$\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	протяжении 30 циклов заряда-разряда и повышенная термическая стабильность
Слоистый оксид-сульфида $\text{LiNiS}_y\text{O}_{2-y}$	Значительно улучшается обратимость процесса разряда-заряда, хотя введение сульфидного аниона понижает удельную ёмкость образца
$\text{Li}_{1.075}\text{Ni}_{0.755}\text{Co}_{0.17}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ полученное твёрдофазным синтезом	$182 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ с потерей ёмкости при циклировании 100 циклов всего 2,8%
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	Хорошие показатели при циклировании в диапазоне 3,0-4,3 В (210 и $165 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ для промышленного образца)
Литий-марганцевая шпинель и материалы на основе шпинели LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_7\text{Mn}_5\text{O}_{12}$.	Наибольший интерес представляет LiMn_2O_4 она способна принимать ионы лития как в октаэдрические, так и в тетраэдрические позиции.

Рис. 1.9. Электрохимические потенциалы для некоторых катодных и анодных материалов внедрения относительно металлического лития [239].



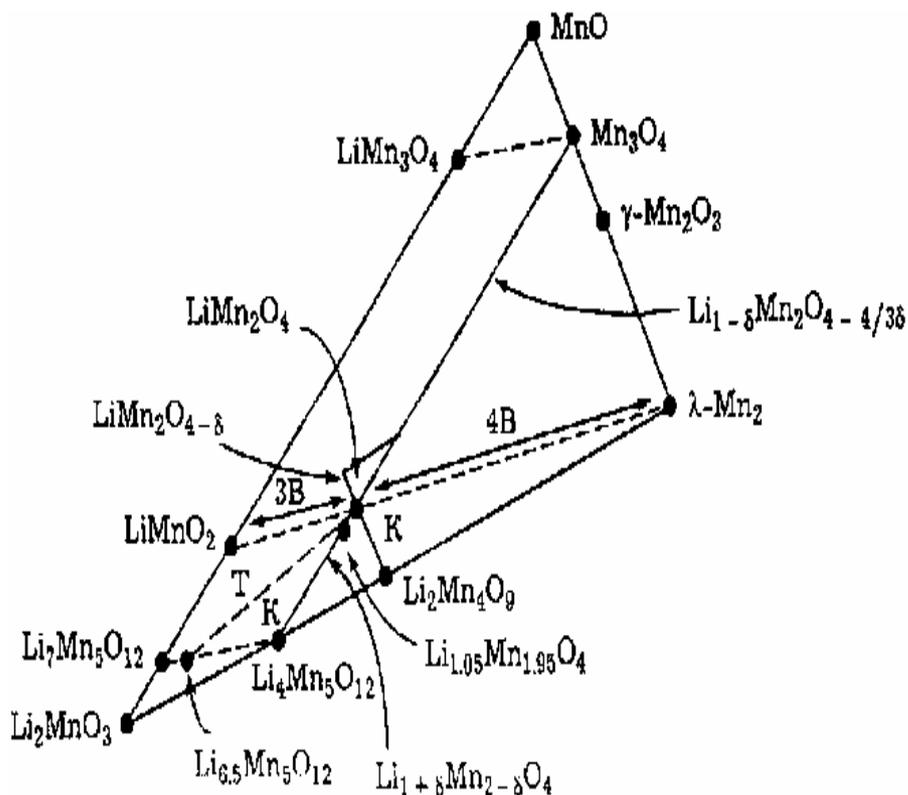


Рис. 2. Часть фазовой диаграммы состояния Li - Mn - O. К - кубическая структура, Т - тетрагональная.

1.8. Электролиты для литиевых и литий-ионных аккумуляторов (литий – полимерных аккумуляторов)

Литиевые химические источники тока (ХИТ) имеют высокие удельные энергетические характеристики и представляют интерес для энергоснабжения самых разнообразных автономных объектов [240-242]. Применение лития, обладающего высоким отрицательным потенциалом и малым электрохимическим эквивалентом - $0.259 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, позволило увеличить рабочее напряжение и удельную энергию источников тока подобного типа.

Положительные результаты работ по созданию литиевых ХИТ были получены тогда, когда в качестве электролитов было предложено использовать расплавы литийсодержащих солей и растворы солей лития в апротонных диполярных органических растворителях (АДР). Однако

если источники тока с анодом на основе лития и расплавленным электролитом до настоящего времени не получили распространения из-за сложности решения материаловедческих, конструкционных и технологических проблем, то производство литиевых ХИТ, а впоследствии и литий-ионных аккумуляторов с неводным (апротонным) электролитом, несмотря на некоторые недостатки, встало на промышленную основу. В качестве органических растворителей в таких электролитах чаще всего применяют пропленкарбонат (ПК), этиленкарбонат (ЭК), диэтилкарбонат (ДЭК), диметилкарбонат (ДМК) либо их смеси, а в качестве литиевых солей - перхлорат (LiClO_4), гексафтор-фосфат (LiPF_6), гексафторарсенат (LiAsF_6) и тетра-фторборат (LiBF_4). Электрическая проводимость неводных электролитов лежит в пределах 10^{-2} - 10^{-3} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$.

Сравнительный анализ характеристик различных электрохимических систем [243] показывает преимущество нового поколения аккумуляторов - литий-ионных аккумуляторов с жидким (Li-ИА) и полимерным твердым или загущенным электролитом (Li-ИА). Подобные системы позволяют реализовать напряжения порядка 2.7-3.7 В и удельную энергию 150-200 $\text{Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, что в 2-2.5 раза выше по сравнению с широко известными никель-кадмиевыми и никель-металлогидридными аккумуляторами.

Специалисты, работающие в области разработки и производства литий-ионных аккумуляторов, полагают, что к 2010 г. практически все источники автономного электропитания, используемые в военной технике, будут основаны на технологии литий-ионного аккумулятора [243].

Все годы с момента создания первого литиевого гальванического элемента с апротонным электролитом (а это уже свыше тридцати лет) ведутся работы по созданию новых и модернизации существующих рабочих тел литиевых источников тока.

Одним из перспективных направлений в плане совершенствования литиевых и литий-ионных ХИТ является применение в них полимерных

электролитов (ПЭ), что позволяет улучшить их энергетические и эксплуатационные характеристики и упрости, технологию производства. Исследования в области создания ПЭ ведутся с середины 70-х годов прошлого столетия, и в настоящее время электрохимия полимерных электролитов является одной из наиболее динамично развивающихся областей современной электрохимии [244]. Полимерные электролиты, предназначенные для применения в литиевых ХИТ, должны обладать хорошими физико-механическими свойствами, высокой ионной и низкой электронной проводимостями, широким диапазоном электрохимической стабильности, быть инертными по отношению к материалам электродов.

Полимерные электролиты с точки зрения компонентного состава разделяют на две большие группы. В первую группу включают ПЭ, не содержащие растворителя, в их состав входят высокомолекулярный полимер, соль лития и в ряде случаев) неорганические мелкодисперсные наполнители. Полимерные электролиты этого типа называют твердыми полимерными электролитами (ТПЭ). Ко второй группе относят электролиты, содержащие помимо полимеров, литиевых солей и наполнителей низкомолекулярные растворители. В этой группе различают микропористые, гелевые и пластифицированные полимерные электролиты [245].

Микропористые ПЭ представляют собой микропористые полимерные пленки, изготовленные из химически стойких полимеров, например полиэтилена или полипропилена, пропитанные растворами литиевых солей в ;диполярных апротонных растворителях. Они обладают хорошими механическими свойствами и высокими значениями ионной проводимости, приближающимися к ионной проводимости жидких неводных электролитов (10^{-2} - 10^{-3} См·см⁻¹).

Гелевые ПЭ (ГПЭ) представляют собой многокомпонентные системы, включающие по крайней мере пленкообразующий полимер, апротонный диполярный растворитель и литиевую соль. Пространственная сетка ГПЭ, в которой распределен раствор соли в АДР, образована

макромолекулами или их агрегатами. Эти электролитные системы имеют достаточно высокую ионную проводимость (до 10^{-3} - 10^{-4} См·см⁻¹) и в ряде случаев довольно хорошие механические свойства.

В пластифицированных полимерных электролитах содержание растворителя значительно ниже, чем в гелевых, и, как правило, заметно ниже и их электрическая проводимость.

Существенным недостатком ПЭ, содержащих низкомолекулярный растворитель, за исключением микро-пористых, является возможная термодинамическая нестабильность их фазового состава. Кроме того, общим недостатком ПЭ второй группы является возможность испарения растворителя при хранении и эксплуатации ХИТ.

Поэтому в настоящее время по-прежнему актуальными являются работы по созданию литийпроводящих полимерных электролитов, обладающих высокой электрической проводимостью в широком температурном интервале, химической и электрохимической стабильностью, хорошими физико-механическими свойствами [246].

В литий-ионных аккумуляторах используют жидкие электролиты, представляющие собой растворы солей лития в апротонных органических растворителях [247,248]. В аккумуляторах с металлическим литиевым электродом, как уже указывалось, применение жидких электролитов сопряжено с определенными проблемами, поэтому усилия исследователей были сосредоточены на разработке твердых полимерных электролитов (ТПЭ). Предполагают, что на границе металлического лития с ТПЭ процессы дендритообразования и инкапсулирования будут исключены. В то же время широко обсуждается возможность использования полимерных электролитов и в литий-ионных аккумуляторах.

Электролит для литий-ионного аккумулятора должен обладать достаточно высокой электропроводностью. Как правило, жидкие электролиты имеют удельную проводимость от 0.001 до 0.01 См·см⁻¹. Электролит должен быть стойким к окислению и восстановлению, иными словами, иметь широкое

«электрохимическое окно». Интервал потенциалов устойчивости электролитов составляет $\sim 5\text{В}$. Выше отмечалось, что стабильность электролитов в значительной степени определяется образованием на поверхности электродов пассивных пленок. Эти пленки обладают проводимостью по ионам лития и не препятствуют их интеркаляции и деинтеркаляции. В то же время такие пленки должны иметь минимальную электронную проводимость во избежание коррозии (саморазряда) электродов. По этой же причине материал пленок не должен растворяться в электролите. Кроме того, такие пленки должны быть достаточно эластичными, чтобы не разрушаться при объемных изменениях электродов в ходе разряда и заряда.

Описаны разнообразные комбинации растворителей (как индивидуальных, так и смешанных) и литиевых солей, предназначенных для применения в качестве электролитов, однако на практике используют лишь некоторые из них.

В качестве растворителей обычно применяют ПК и ЭК. Растворители на основе ПК восстанавливаются на графитовых отрицательных электродах, поэтому ПК предложено заменить на ЭК. Вместе с тем ПК обладает рядом преимуществ перед ЭК: растворимость литиевых солей в нем заметно выше, а температура замерзания (-54°C) существенно ниже, чем температура замерзания ЭК (-36°C). Кроме того, в некоторых случаях использование ПК предпочтительнее для улучшения характеристик положительных электродов. Как правило, и ПК, и ЭК используют в виде смесей с менее вязкими, хотя и менее полярными растворителями, такими как 1,2-диметоксиэтан, диметилкарбонат, диэтил-карбонат.

В качестве литиевых солей чаще всего применяют гекса-фторфосфат и тетрафторборат; рассматривают также возможность использования гексафторарсената и перхлората. Фирма «Merck» (Германия) выпускает готовые электролиты для литий-ионных аккумуляторов марок LP20, LP30, LP40, представляющие собой 1 М растворы LiPF_6 в смесях ПК -

диэтилкарбонат (1:4), ЭК-диметилкарбонат (1:1) и ЭК-диэтилкарбонат(1 : 1) соответственно.

В последнее время в качестве литиевых солей предложено использовать трифторметилсульфонат лития, бис(трифторметилсульфонил)имид лития и трис(трифтор-метилсульфонил)метанид (метанид лития), а также их производные. К производным можно отнести, например, такие соединения как циклические имиды $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2)(\text{CF}_2)_n(\text{SO}_2)]$, где $1 < n < 4$, [249,250], а также асимметричный метид $\text{Li}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)]$ и бисметанид $\text{Li}_2[\text{C}_2(\text{SO}_2\text{CF}_3)_4(\text{S}_2\text{O}_4\text{C}_3\text{F}_6)]$, [251], имиды с длинными фторалкильными цепочками,[252] гексафтортриметиленбис (сульфонил) ди[бис(трифторметилсульфонил)метанид] лития [253] и другие.

Борсодержащие соединения, в частности различные бораты и хелатобораты, используют в литий-ионных аккумуляторах как добавки, расширяющие интервал потенциалов стабильности электролита, повышающие растворимость солей и снижающие коррозионное воздействие электролита на материал токоотводов (в частности, алюминий). Большой интерес представляет добавка гекса-метоксициклотрифосфазена ($[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_3$), способствующая снижению пожароопасности литий-ионных аккумуляторов[254].

1.9.Нетрадиционные виды сырья для получения анодного материала литий - ионных (полимерных) аккумуляторов

Основным сырьем для получения материала анода является пиролитический углерод- продукт разложения углеродсодержащих соединений на горячих поверхностях, который получается методом осаждения из нагретых гомогенно, гетерогенно или гомогенно-гетерогенно, разлагающихся газов и паров или твердых веществ. Он представляет собой класс материалов, отличающихся структурой и свойствами и объединенных только принципом получения из парогазовой или твердой фазы. Источником

паров, газов, твердых веществ, являются природные газы, например метан, продукты их первичного пиролиза, пропан-бутановые смеси, пары жидких углеводородов: бензола, ацетилена, хлорсодержащие углеороды и их производные, каменные и бурые угли. Вся эта группа химических соединений, называется традиционным углеводородным сырьем, которая применяется для получения пиролитического углерода. Пиролитический углерод имеет, широкую область, которая захватывает все сферы деятельности человека. Основными областями применения является военная техника и химическая промышленность. Пиролитический углерод применяют для изготовления вкладышей критических сечений сопловых блоков ракетных двигателей, носовые части ракет, покрытия камер сгорания ракетных двигателей [255,256], для тепловыделительных элементов высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов, объемное уплотнение тормозных колодок из композитов углерод-углерод, электродов для химического и спектрального анализа, для получения материала анодов химических источников тока, в том числе анодов для литий-ионных аккумуляторов.

Технология получения пиролитического углерода классифицируется по способам получения: при атмосферном давлении и в вакууме; по конструкции реакторов, которые обеспечивают различные направление потоков подвергаемых пиролизу газов, паров, твердых веществ. Различают: стационарные реакторы, вращающиеся реакторы, реакторы с кипящим слоем. Каждый вид реактора имеет свои достоинства и недостатки и оказывает определенное влияние на микроструктуру, текстуру, свойства пиролитического углерода. В зависимости от области применения получаемого пиролитического углерода, выбирают необходимый реактор. Также большое влияние на получение необходимой микроструктуры, текстуры и свойств пиролитического углерода, оказывает метод нагрева, электрического тока, 2) высокочастотный нагрев, второй способ является более оптимальным и позволяет получать заданную микроструктуру,

текстуру и свойства. В зависимости от температурных режимов нагрева углеводородного сырья, большинство исследователей пиролитический углерод называют: полукокс (температура нагрева 400-600 °С), кокс (температура нагрева 600-950 °С), пиролитический графит (температура нагрева 950-1300 °С). Скорость образования пиролитического углерода и его структура зависят от используемого углеводородного сырья. Ароматические соединения дают более высокий выход углерода по сравнению с нафтеновыми (циклогексаном) и парафиновыми (н-гептаном). Опытные данные показывают, что наибольший выход пиролитического углерода получается из метана, имеющего наименьшую из указанных соединений относительную молекулярную массу, в то время как у углеводородов с большой молекулярной массой наблюдается повышенный выход сажи. Механические свойства не зависят от вида подвергаемого пиролизу углеводорода, если он состоит только из углерода и водорода. Это вывод получен на основании исследования механических свойств изотропного пиролитического углерода, полученного из метана, пропилена, пропана и смеси пропана с ацетиленом [257].

Таблица 1.6. Свойства пиролитического углерода, полученного из различных органических соединений [258]

Компонент	Плотность кг/м ³		L_a , нм		L_c , нм	
	I*	II*	I	II	I	II
Циклопентадиен	1926	2261	39,0	>100	18,6	>200
Фуран	1994	2268	40,1	>100	19,4	>200
Тиофен	1951	<790	38,0	51	19,4	<200
Пиррол	2001	2003	38,0	>100	21,0	>200

* Пиролитический углерод получен: I-при 930 °С, II-после нагрева I при 2700 °С

Традиционным сырьем для получения анодного материала являются углеводороды, но в настоящее время стоит актуальная задача, замены

углеводородного сырья на органическое сырье природного происхождения, это обусловлено следующими факторами:

1. Неизбежное истощение в мире традиционных энергетических ресурсов: нефти, природного газа, каменного и бурого угля
2. Множество стран мира, где энергетические природные ресурсы, являются дефицитом или плохо отработана технология их добычи
3. Высокая стоимость углеводородного сырья и технологии его переработки
4. Повышенная токсичность при переработки углеводородного сырья
5. Высокое содержание вредных и нежелательных примесей

В середине 20 века азиатскими исследователями [259-261], в частности учеными Китая и Японии, начались активные попытки по замене углеводородного сырья на органическое сырье, то есть традиционный пиролиз углеводородов стали заменять пиролизом некоторых органических соединений: фенолформальдегидной смолы, новолачной эпоксидной смолы. Попытки по замене принесли позитивные моменты в области электрохимических свойств анодного материала, в частности увеличение реальной интеркаляционной емкости до 600-700 мА·ч·г⁻¹. Вскоре, китайскими и японскими исследователями было предложено использовать органическое сырье природного происхождения, а именно растительное сырье и отходы его производства: сахарный тростник, бамбук, скорлупа кокосовых орехов, косточки фруктовых деревьев, кофейные зерна, отходы хлопка, шелуха риса, арахиса, сои [259,260,262,263].

В работе китайских исследователей было установлено, что анодный материал, полученный пиролизом рисовой шелухи [264], обладает ценным

комплексом электрохимических свойств: имеет высокую интеркаляционную емкость, достигающую $1055 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, оптимальную для анодного материала степень графитизации, размер частиц, скорость интеркаляции-деинтеркаляции, коэффициент диффузии лития, обратимую и необратимую емкость, низкую скорость деградации, хорошую технологичность при изготовлении электродов. По мнению китайских исследователей, уникальный комплекс электрохимических свойств анодного материала обуславливается, еще тем, что в рисовой шелухе содержится кремний, который при пиролизе выступает своеобразным допантом и придает уникальные свойства анодному материалу.

Аналогичные эксперименты, проводились японскими исследователями [263], только для получения анодного материала, применяли пиролиз отходов хлопка, косточек фруктовых деревьев, кофейных зерен, сахарного тростника, анодный материал также имел высокие рабочие характеристики.

Японскими учеными был исследован тростниковый сахар и установлено, что он является одним из самых чистых видов сырья для производства анодного материала, хотя превышает в стоимости другое растительное сырье, но ниже стоимости углеродного сырья [263].

Главными отличительными особенностями растительного сырья является: 1) его чистота, то есть отсутствие вредных примесей, которые негативно влияют на рабочие характеристики анодного материала; 2) экологическая приемлемость; 3) низкая себестоимость продукции; 4) простота в переработке и подготовки к процессу пиролиза; 5) возможность предварительной обработки (механоактивации и допирования), растительное сырье является природно возобновляемым материалом [263,265,267].

Работы в области исследования и внедрения органического природного сырья растительного происхождения, в настоящее время ограничены и принадлежат в основном азиатским исследователям-китайцам и японцам [259,261,262,264,266,267] широкое промышленное применение

растительного сырья для получения анодного материала практически отсутствует, но, по мнению российских и зарубежных исследователей в области анодных материалов, интерес в этой сфере остается актуальным и предпринимаются новые попытки по замене углеводородного сырья на сырье растительного происхождения в промышленных масштабах.

Литература

1. Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. Литиевые источники. Москва, Энергоатомиздат, 1992.
2. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока.- Москва: Энергоиздат, 1981.-с.3-33.
3. Иллюстрированная энциклопедия.- Москва: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 2000г.
4. Коган Б. И. Редкие металлы. Состояние и перспективы.— М.: Наука, 1979.— 356с.
5. Большая Советская Энциклопедия.—М.: Сов. Энциклопедия, 1973 –784с.
6. Кедринский И. А., Дмитриенко В. Е., Поваров Ю. М. и др. Химические источники тока с литиевым электродом.—Красноярск 1983 –6с.
7. Скундин А. М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов.// Успехи химии 71 (4) 2002 –379с.
8. Dan P., Mengeritski E., Geronov Y., Aurbach D., Weisman I., //J Power sources, 54 (143) 1995
9. Shlaiker C., Young C., 29th Power Sources Symposium, 1980, p.129
10. Marphy R., Krehl P., Liang C., 16th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, //N-Y, 1981, vol.1 p. 97.
11. Hironosuke I., Mitunori H., Satoshi N., J. Electrochem. Soc., 1980, vol. 127, №8, p. 344
12. Fucuda M., Iijma T., 9th Power Sources Symposium at Brighton, 1974, p45

13. Макаренко Б.К., Шаврин Н.В., Серeda П. ,А.,– Электротехническая промышленность. Серия «Химические и физические источники тока», 1982, вып. 3, –6с
14. Кедринский И. А., Дмитриенко В. Е., Грудяков И.И. Литивые источники тока.—М.: Энергоиздат, 1992 –59с.
15. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока.- Москва: Энергоиздат, 1981.-с.169-183.
16. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока.- Москва: Энергоиздат, 1981.-с.193--203.
17. T. Nagaura, K.Tozawa. Prog. Batt. Solar Cells, 9, 209 (1990).
18. K.Sekai, H.Azuma, A.Omara, S.Fujita, H.Imoto, T.Endo, K.Yamamura, Y.Nishi, S.Mashiko, M.Yokogama. J. Power Sorses, 43, 241 (1993).
19. T.Nagaura. In Materials of 5 th International Seminar Lithium Battery Technology and Application. Deerfield Beach, FL, 1991. P.255.
20. T.Nagaura. Prog. Batt. Batt. Mat., 10, 209 (1991).
21. J.R. Dahn, R.Fong, M.J.Spoon. Phys. Rev. B, 42, 6424 (1990).
22. T. Nagaura, K.Tozawa. Prog. Batt. Solar Cells, 9, 209 (1990).
23. T. Nagaura, K.Tozawa. Prog. Batt. Solar Cells, 9, 209 (1990).
24. K.Sekai, H.Azuma, A.Omara, S.Fujita, H.Imoto, T.Endo, K.Yamamura, Y.Nishi, S.Mashiko, M.Yokogama. J. Power Sorses, 43, 241 (1993).
25. T.Nagaura. In Materials of 5 th International Seminar Lithium Battery Technology and Application. Deerfield Beach, FL, 1991. P.255.
26. T.Nagaura. Prog. Batt. Batt. Mat., 10, 209 (1991).
27. B. Scrosati. J.Electrochem. Soc., 139, 2776 (1992).
28. S. Megahed, B.Scrosati. J.Power Sources, 51, 79 (1994).
29. A.R. Armstrong, P.G.Bruce. Nature (London), 373, 598 (1995).
30. J.R.Dahn, U.Van Sacken, M.W.Juzkow, H.Al-Janaby. J.Electrochem. Soc.,138, 2207 (1991).
- 31.D.Guyomard, J.M.Tarascon. J. Power Sources, 54, 92 (1995).

32. S.Hossain. In Extended Abstracts of Fall Meeting of the Electrochemical Society. Miami Beach, 1994. P. 177.
33. M.Broussely, J.M.Bodet, R.J.Staniewicz. In Extended Abstracts of Fall Meeting of the Electrochemical Society. Miami Beach, 1994. P. 224
34. J.M.Bodet, M.Broussely, J.L.Firmin, Y.Jumei, J.P.Planchat, R.N.Thomas, J.Knight, J.Stacey, T.Keily, R.D.Wilson. Power Sources 15. (Eds A.Attewell, T.Keily). International Power Sources Symposium Committee, Brighton, 1995. P. 221).
35. А.М. Скундин, О.Н.Ефимов, О.В.Ярмоленко. «Современное состояние развития исследований литиевых аккумуляторов».
36. K.Kanamura, S. Shiraishi, Z.Takehara. J. Electrochem. Soc., 141, 2379 (1994).
37. K.Kanamura, S. Shiraishi, Z.Takehara. J. Electrochem. Soc., 143, 2187 (1996).
38. D. Aurbach, Y.Gofer, M.Ben-Zion. J.Power Sources, 39, 163 (1992).
39. D.Aurbach, M.Moshkovich. J.Electrochem. Soc., 145, 2629 (1998). 40. D. Aurbach, Y.Gofer, M.Ben-Zion. J.Power Sources, 39, 163 (1992). 41. D.Aurbach, M.Moshkovich. J.Electrochem. Soc., 145, 2629 (1998). 42. D. Aurbach, E.Zinigrad, H. Teller, P.Dan. J. Electrochem. Soc., 147, 1274 (2000).
43. K.Brandt. J. Power Sources, 54, 151 (1995).
44. А.С.Фиалков. Углерод: межслоевые соединения и композиты на его основе. Аспект Пресс, Москва, 1997.
45. J.O.Besenhard, H.P.Fritz. J. Electroanal. Chem., 53, 329 (1974)
46. J.O.Besenhard. Carbon, 14, 111 (1976)
47. J.O.Besenhard, H. Mohwald, J.J.Nickl. Carbon, 18, 399 (1980)
48. J.O.Besenhard, E.Theodorou, H. Mohwald, J.J.Nickl. Synth. Met., 4, 211 (1982).
49. R.Yazami, P.Touzain. J. Power Sources, 9, 365 (1983).
50. J.R.Dahn, R.Fong, M.J.Spoon. Phys. Rev. B, 42, 6424 (1990). 51. B.Scrosati. J. Electrochem. Soc, 139, 2776 (1992).

- 52.R.Bittihn, R.Herr, D.Hoge. *J. Power Sources*, 43, 223 (1993).
- 53.S.Mcgahed, B.Scrosati. *J. Power Sources*, 51,79 (1994).
- 54.S.Mcgahed, W.Ebner. *J. Power Sources*, 54, 155 (1995).
- 55.S.Mcgahed, B.Scrosati. *Interface*, 4, 34 (1995).
- 56.B.Scrosati. *Nature (London)*, 373, 557 (1995).
- 57.K.M.Abraham. *Electrochim. Ada*, 38, 1233 (1993).
- 58R.Koksbang, J.Baker, H.Shi, M.Y.Saidi. *Solid State Ion.*, 84, 1 (1996).
- 59.J.R.Dahn, T.Zheng, Y.Liu, J.S.Xue. *Science*, 270, 590 (1995).
- 60.A.R.Armstrong, P.G.Bruce. *Nature (London)*, 373, 598 (1995).
- 61.J.R.Dahn, U.Van Sacken, M.W.Juzkow, H.Al-Janaby. *J. Electrochem. Soc*, 138, 2207 (1991). J.O.Besenhard, H.P.Fritz. *Angew. Chem.. Int. Ed.*, 22, 950 (1983).
- 62.R.Yazami, P.Touzain. *J. Power Sources*, 9, 365 (1983).
- 63.N.Takami, A.Satoh, M.Hara, T.Ohsaki. *J. Electrochem. Soc*, 142, 371(1995).
- 64.A.M.Скундин, О.Ю.Егоркина. *Электрохимия*, 31, 373 (1995).
- 65.M.W.Verbrugge, B.J.Koch. *J. Electrochem. Soc.*, 143. 600(1996).
- 66.R.T.Carlin.J.Fuller, M.Hedenskoog.y. *Electrochem. Soc*, 141, L21 (1994).
- 67.R.Yazami, D.Guerard. *J. Power Sources*, 43, 39 (1993).
68. R.Dahn, A.K.Sleigh, Hang Shi, J.N.Reimcrs, Q.Zhong, B.M.Way. *Electrochim. Ada*, 38, 1179 (1993).
- 69.Ju.Yamamura, Yo.Ozaki, A.Morita, A.Ohta. *J. Power Sources*, 43, 233(1993).
- 70.H.Fujimoto A.Mabuchi, K.Tokumitsu, T.Kasuh. *J. Power Sources*, 54,440(1955).
- 71.A.Mabuchi, K.Tokumitsu, H.Fujimoto, T.Kasuh. *J. Electrochem. Soc*, 142, 1041(1995).
- 72.R.Kanno, Y.Kawamoto, Y.Takeda, S.Ohashi, N.Imanishi, O.Yamamoto. *J. Electrochem. Soc*, 139, 3397 (1992).
- 73.N.Imanishi, H.Kashiwagi, T.Ichikawa, Y.Takeda, O.Yamamoto, M.Inagaki. *J. Electrochem. Soc*, 140, 315 (1993).
- 74.M.Morita, N.Nishimura, Yo.Matsuda. *Electrochim. Ada.iS*, 1721 (1993).

- 75.O.Yamamoto, N.Imanishi, Y.Takeda, H.Kashiwagi. J. Power Sources, 54,72(1995).
- 76.K.Zaghib, K.Tatsumi, H.Abe, T.Ohsaki, Yo.Sawada, Sh.Higuchi. J. Power Sources, 54, 435 (1995).
- 77.M.Alamgir, Q.Zuo, K.M.Abraham. J. Elektrochem, Soc, 141, L143 (1995).
- 78.J.S.Xue, J.R.Dahn. J. Electrochem. Soc, 142, 3668 (1995).
- 79.T.Zheng, Q.Zhong, J.R.Dahn. J. Electrochem. Soc, 142, L211 (1995).
- 80.U.Sato, M.Noguchi, A.Deuiachi, N.Oki, M.Endo. Science, 556 (1994).
- 81.S.Yata, H.Kinoshita, M.Komori, N.Ando, T.Kashiwamura, T.Harada, 82.K.Tanaka, T.Yamabe. Synth. Met.,62, 153(1994).
- 83.E.Peled, C.Menachem, D.Bar-Tow, A.Melman. J. Electrochem. Soc, 143, L4(1996).
- 84.G.Sandi, R.E.Winans, K.A.Carrado. J. Electrochem. Soc, 143, L95 (1996).
- 85.B.Huang, Yu.Huang, Zh.Wang, L.Chen, R.Xue, F.Wang. J. Power Sources, 58, 231 (1996).
- 86.K.Sato, M.Noguchi, A.Demachi, N.Oki, M.Endo. Science, 264, 556(1994).
- 87.Y.Matsumura, S.Wang, K.Shinohara, T.Maeda. Synth. Met., 71, 1757(1995).
- 88.W.Xing, J.S.Xue, J.R.Dahn. J. Electrochem. Soc, 143, 3046 (1996).
- 89.K.Tokumitsu, A.Mabuchi, H.Fujimoto, T.Kasuh. J. Power Sources, 54, 444 (1995).
90. S.Wang, Y.Matsumura, T.Maeda. Synth. Met.,11. 1759(1995).
- 91.S.Wang, Y.Matsumura, T.Maeda. Synth. Met.,11. 1759(1995).
- 92.B.Huang, Yu.Huang, Zh.Wang, L.Chen, R.Xue, F.Wang. J. Power Sources, 58, 231 (1996).
- 93.K.Sato, M.Noguchi, A.Demachi, N.Oki, M.Endo. Science, 264, 556(1994).
- 94.Y.Matsumura, S.Wang, K.Shinohara, T.Maeda. Synth. Met., 71, 1757(1995).
- 95.W.Xing, J.S.Xue, J.R.Dahn. J. Electrochem. Soc, 143, 3046 (1996)

- 96.K.Tokumitsu, A.Mabuchi, H.Fujimoto, T.Kasuh. *J. Power Sources*, 54, 444 (1995).
- 97.S.Wang, Y.Matsumura, T.Maeda. *Synth. Met.*,11. 1759(1995).
- 98.K.Tatsumi, T.Akai, T.Imamura, K.Zaghib, N.Iwashita, Sh.Higuchi, Y.Sawada. *J. Electrochem. Soc*, 143, 1923 (1996).
- 99.K.Tokumitsu, A.Mabuchi, H.Fujimoto, T.Kasuh. *J. Electrochem. Soc*, 143,2235(1996).
- 100.T.Zheng, Y.Liu, E.W.Fuller, S.Tscng, U.von Sacken, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 142, 2581 (1995).
- 101.T.Zheng, W.R.McKinnon, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 143, 2137(1996).
- 102.E.Peled, C.Menachem, D.Bar-Tow, A.Melman. *J. Electrochem. Soc*, 143, L4(1996).
- 103.Y.P.Wu, C.R.Wan, Y.X.Li, S.B.Fang, Y.Y.Jiang. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 118 (1999).
- 104.G.Sandi, K.A.Karrado, R.E.Winans, C.S.Johnson, R.Csencsits. *J. Elecirochem. Soc*, 146, 3644 (1999).
- 105.W.Xing, R.A.Dunlap, J.R.Dahn. *J. Elecirochem. Soc*, 145, 62 (1998).
- 106.F.Disma, L.Aymard, L.Dupont, J.-M. Tarascon. *J. Electrochem.*)
107.(Soc, 143, 3959,(1997).
- 108.M.Morita, T.Hanada, H.Tsutsumi, Y.Matsuda, M.Kawaguchi. *J. Electrochem. Soc*, 139, 1227 (1992).
- 109.Y.Matsuda, M.Morita, T.Hanada, M.Kawaguchi.*J. Power Sources*, 43, 75 (1993).
- 110.W.J.Weydanz, B.M.Way, T.Van Buuren, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 141,900(1994).
- 111.M.Ishikawa, T.Nakamura, M.Morita, Y.Matsuda, S.I.Tsujioka, T Kawashima. *J. Power Sources*, 55, 127 (1995).
112. B.M.Way, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 141, 907 (1994).
- 113.A.M.Wilson, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 142, 326 (1995).

114. A.M. Wilson, J.N. Reimers, E.W. Fuller, J.R. Dahn. *Solid State Ion* 4, 249 (1994).
115. B.M. Way, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 141, 907 (1994)
116. J.S. Xue, K. Myrtle, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 142, 2927 (1995).
117. Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaki. *Science*. 276, 1395 (1997).
118. J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter. *J. Power Sources*, 68, 87 (1997).
119. I.A. Courtney, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 144, 2045 (1997).
120. I.A. Courtney, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 144, 2943 (1997).
121. H. Li, X. Huang, L. Chen. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1, 241, (1998).
122. W.F. Liu, X.J. Huang, Z.X. Wang, H. Li, L.Q. Chen. *J. Electrochem. Soc*, 145, 59 (1998).
123. T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D.M. Schleich. *J. Electrochem. Soc*, 145, 1 (1998).
124. I.A. Courtney, W.R. McKinnon, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 146, 59 (1999).
125. Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaki. *Science*. 276, 1395 (1997).
126. J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter. *J. Power Sources*, 68, 87 (1997).
127. I.A. Courtney, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 144, 2045 (1997).
128. I.A. Courtney, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 144, 2943 (1997).
129. H. Li, X. Huang, L. Chen. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1, 241, (1998).
130. W.F. Liu, X.J. Huang, Z.X. Wang, H. Li, L.Q. Chen. *J. Electrochem. Soc*, 145, 59 (1998).
130. T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D.M. Schleich. *J. Electrochem. Soc*, 145, 1 (1998).
131. I.A. Courtney, W.R. McKinnon, J.R. Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 146, 59 (1999).
132. M.I. Buckett, L.J. Krause, J.R. Dahn. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 3 (1999).

133. O.Mao, R.A.Dunlap, I.A.Courtney, J.R.Dahn. *J. Electrochem.Soc*, 145,4195(1998).
134. G.M.Ehrlich, C.Durand, X.Chen, T.A.Hugencr, F.Spiess,S.L.Suib. *J. Electrochem. Soc*, 147, 886 (2000).
135. N.Li, C.R.Marin, B.Scrosati. *Electrochem. Solid-StateL*7/.*, 3,316(2000).
136. J.Yang, M.Wachtler, M.Winter, J.O.Besenhard. *Electrochem.Solid-State Lett.*,2, 161 (1999).
137. J.T.Vaughey, J.O'Hara, M.M.Thackeray. *Electrochem. Solid-Sti Lett.*,3, 13(2000).
138. N.Li, C.R.Marin, B.Scrosati. *Electrochem. Solid-StateL7/.*,3, 316(2000).
139. J.Yang, M.Wachtler, M.Winter, J.O.Besenhard. *Electrochem.Solid-State Lett.*,2, 161 (1999).
140. G.M.Ehrlich, C.Durand, X.Chen, T.A.Hugencr, F.Spiess, S.L.Suib. *J. Electrochem. Soc*, 147, 886 (2000).
141. J.T.Vaughey, J.O'Hara, M.M.Thackeray. *Electrochem. Solid-StiLett.*,3, 13(2000).
142. K.D.Kepler, J.T.Vaughey, M.M.Thackeray. *Electrochem.Solid-State Lett.*, 2, 307 (1999).
143. D.Larcher, L.Y.Beauleiu, D.D.MacNeil, J.R.Dahn. *J. ElectrochtSoc*, 147, 1658(2000).
144. Y.Xia, T.Sakai, T.Fujieda, M.Wada, H.Yoshinaga. *ElectrochemSolid-State Lett.*, 4, A9 (2001).
145. H.Marimoto, M.Tatsumisago, T.Minami. *Electrochem. Solid-StiLett.*, 4, A16 (2001).
146. S.Sconocchia, R.Tossici. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1, 159,(1998).
147. H.Kim, J.Choi, H.-J.Sohn, T.Kang. *J. Electrochem. Soc*, 146,44,(1999).
148. T.Shodai, K.Saito, S.Okada, Y.Sakurai, J.Yamaki. In *Extended Abstracts of 1977 Joint Meeting. (Electrochemical Society and International Society of Electrochemistry)*. Vol. 97-2. Paris, 1999 P. 264.

- 149.F.Leroux, G.R.Goward, W.P.Power, L.F.Nazar. *Electrochem.Solid-State Lett.*, 1, 255 (1998).
- 150.D.Peramunage, K.M.Abraham. *J. Electrochem. Soc*, 145, 2609 (1998).
- 151.D.Peramunage, K.M.Abraham. *J. Electrochem. Soc*, 145, 2615 (1998).
- 152.Z.Shi. M.Liu, J.L.Gole. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 312, (1999).
- 153.Shi. M.Liu, J.L.Gole. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 312, (1999).
- 154.H.Li, X.Huang, L.Chen, Z.Wu, Y.Liang. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 547(1999).
- 155.I.S.Kim, P.N.Kumta, G.E.Blomgren. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 493 (2000).
- 156.Guyomand D., Tarascon J. M. Rechargeable $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ / carbon cells with a new electrolyte composition /. – *Journal Electrochemical Society*, 1993, vol. 140, № 11, p. 3071-3081.).
157. J.N.Reimers, E.W.Fulle, E.Rossen, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc*140, 3396 (1993).
- 158.B. Garcia, J. Farcy, J.P.Pereira-Ramos, J.Perichon, N.Baffier. *J. Power Sources*, 54, 373 (1995).
- 159.S.Yamada, M.Fujiwara, M.Kanda.y. *Power Sources*, 54,209,(1995).
- 160.R.V.Moshtev, P.Zlatilova, V.Manev, A.Sato. /. *Power Sources*, 329(1995).
- 161.J.B.Bates, N.J.Dudney, B.J.Neudecker, F.X.Hart, H.P.Jun, S.A.Hackney. *J. Electrochem. Soc*, 147, 59 (2000).
- 162.M.Paulsen, J.R.Mucller-Neuhaus, J.R.Dahn. *J. Electrochem.Soc*, 147, 508, (2000).
- 163.K.Kanamura, A.Goto, Rho Young Ho, T.Umcgaki, K.Toyoshim Ken-ichi Okada, Yukiya Hakuta, T.Adschiri, K.Arai. *ElectrocheiSolid-State Lett.*, 3, 256 (2000).
- 164.S.Myung, N.Kumagai, S.Komba. *J. Appl. Electrochem.*, 30, 1081(2000).
165. E.Endo, T.Yasuda, A.Kita, K.Yamaura, K.Sekai. *J. Electrochen Soc*,147, 1291(2000).

166. J.Cho, C.S.Kim, S.I.Yoo. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 362(2000).
167. H.J.Kweon, D.G.Park. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 128 (2000).
168. J.Cho, G.Kim. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 253 (1999).
169. W.Li, J.Currie. *J. Electrochem. Soc*, 144, 2773 (1997).
170. J.Cho, G.Kim, H.S.Lim. *J. Electrochem. Soc*, 146, 3571 (1999).
171. T.J.Boyle, D.Ingersoll, M.Rodriqucz, C.J.Tafoya, D.H.Doughtu. *Electrochem. Soc*, 146, 1683(1999).
172. R.Alcantara, J.C.Jumas, P.Lavela, J.O.Fourcade, J.L.Tirado. *J. Power Sources*, 81-82, 547 (1999)
173. H.Kobayashi, H.Shigemura, M.Tabuchi, H.Sakaebe, K.Ado, H.Kageyama, A.Hirano, R.Kanno, M.Wakita, Sh.Morimoto, S.Nasu. *J. Electrochem. Soc*, 147, 960 (2000).
174. L.Croguenncc, C.Pouillerie, C.Delmas. *J. Electrochem. Soc*, 147, 1314, (2000).
175. J.R.Dahn, E.W.Fuller, M.Obrovac, U.Von Sacken. *Solid State Ionics*, 69, 265,(1994).
176. W.Lu, C.W.Lee, R.Venkatachalapathy. *J. Appl. Electrochem.*, 30,1119,(2000).
177. C.Chang, J.Y.Kim, P.N.Kumta. *J. Electrochem. Soc*, 147, 1722, (2000).
178. C.Pouillerie, L.Croguennec, Ph.Biensen, P.Willmann, C.Delmas. *J. Electrochem. Soc*, 147, 2061, (2000)
179. C.Pouillerie, L.Croguennec, C.Delmas. *Solid State Ion.*, 132, 15, (2000).
180. G.Prado, A.Rougier, L.Fournes, C.Delmas. *J. Electrochem. Soc*,147,2880,(2000)
181. J.R.Mueller-Neuhaus, R.A.Dunlap, J.R.Dahn. *Electrochem*,(2002).
182. H.Huang, P.G.Bmce. *J. Power Sources*, 54, 52, (1995).
183. J.M.Tarascon, F.Coowar, G.Amatuci, F.K.Shokoohi, D.G.Guyomard. *J. Power Sources*, 54, 103, (1995).
184. J.-P.Pereira-Ramos Y./Wer Source*, 54, 120(1995) G.Pistoia, R.Rosati. 185. J. Power Sources, 58, 135, (1996)
186. G.Pistoia, A.Antonini, D.Zane, M.Pasquali. *J. Power Sources*, 56, 37,(1995).

187. Y. Xia, H. Takeshige, H. Noguchi, M. Yoshio. *J. Power Sources*, 56, 61, (1995).
188. H. Huang, P.G. Bruce. *J. Electrochem. Soc*, 141, L76 (1994) Т.Л.Кулова,
189. Л.С.Каневский, А.М.Скундин, Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзс, Т.В.Паикидзе. *Электрохимия*, 35, 1002, (1999).
190. S.H.Kang, J.B.Goodenough. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 536, (2000).
191. Т.КанасакИ, К.Амезава, N.Yamamoto. *Solid State Ion.*, 133, 51, (2000).
192. H.Huang, P.G.Bruce. *J. Power Sources*, 54, 52 (1995).
193. J.M.Tarascon, F.Coowar, G.Amatuci, F.K.Shokoohi, D.G.Guyomard. *J. Power Sources*, 54, 103 (1995).
194. J.-P.Pereira-Ramos *Y./Wer Source**, 54, 120(1995) G.Pistoia, R.Rosati. *J. Power Sources*, 58, 135 (1996).
195. G.Pistoia, A.Antonini, D.Zane, M.Pasquali. *J. Power Sources*, 56, 37(1995).
196. Y. Xia, H. Takeshige, H. Noguchi, M. Yoshio. *J. Power Sources*, 56, 61(1995).
197. H. Huang, P.G. Bruce. *J. Electrochem. Soc*, 141, L76 (1994).
198. Т.Л.Кулова, Л.С.Каневский, А.М.Скундин, Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзс, Т.В.Паикидзе. *Электрохимия*, 35, 1002 (1999).
199. S.H.Kang, J.B.Goodenough. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 536 (2000).
200. Т.КанасакИ, К.Амезава, N.Yamamoto. *Solid State Ion.*, 133, 51 (2000).
201. G.Pistoia, A.Antonini, D.Zane, M.Pasquali. *J. Power Sources*, 56, 37,(1995).
202. Y. Xia, H. Takeshige, H. Noguchi, M. Yoshio. *J. Power Sources*, 56, 61,(1995).
203. H. Huang, P.G. Bruce. *J. Electrochem. Soc*, 141, L76, (1994).
204. Т.Л.Кулова, Л.С.Каневский, А.М.Скундин, Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзс, Т.В.Паикидзе. *Электрохимия*, 35, 1002, (1999).
205. S.H.Kang, J.B.Goodenough. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 536, (2000).
206. Т.КанасакИ, К.Амезава, N.Yamamoto. *Solid State Ion.*, 133, 51, (2000).
207. Y.Gao, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc*, 143, 1783, (1996).
208. S.J.Wen, T.J.Richardson, L.Ma, K.A.Striebel, P.N.Ross Jr., E.J.Cairns. *J. Electrochem. Soc*, 143, LI36, (1996).
209. D.H. Jang, Y.J.Shin, S.M.Oh. *J. Electrochem. Soc*, 143,2204,(1996).

210. I.J. Davidson, R.J. McMillan, J.J. Murray, G.E. Greedan. *J. Power Sources*, 54, 232, (1995).
211. L. Croguennec, P. Deniard, R. Brec, P. Biensan, M. Broussely. *Solid State Ion.*, 89, 127, (1996).
212. L. Croguennec, P. Deniard, R. Brec. *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3323, (1997).
213. G. Vitins, K. West. *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2587, (1997).
214. Y.I. Jang, B. Hyang, Y.M. Chiang, D.R. Sadoway. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1, 13, (1998).
215. H. Wang, Y.I. Jang, Y.M. Chiang. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 490, (1999).
216. Y.M. Chiang, D.R. Sadoway, Y.I. Jang, B. Huang, H. Wang. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 107, (1999).
217. Y.I. Jang, Y.M. Chiang. *Solid State Ion.*, 130, 53, (2000).
218. Y.I. Jang, B. Hyang, Y.M. Chiang, D.R. Sadoway. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1, 13, (1998).
219. H. Wang, Y.I. Jang, Y.M. Chiang. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 490, (1999).
220. Y.M. Chiang, D.R. Sadoway, Y.I. Jang, B. Huang, H. Wang. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 107, (1999).
221. Y.I. Jang, Y.M. Chiang. *Solid State Ion.*, 130, 53, (2000).
222. Y.M. Chiang, D.R. Sadoway, Y.I. Jang, B. Huang, H. Wang. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 107, (1999).
223. J. Kim, A. Manthiram. *Nature (London)*, 390, 265, (1997).
224. J. Kim, A. Manthiram. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 55, (1999).
225. J.J. Xu, A.J. Kinser, B.B. Owens, W.H. Smyrl. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1, 1, (1998).
226. S. Passerini, F. Caustier, M. Giorgette, W.H. Smyrl. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2, 483, (1999).
227. M. Yoshio, Y. Xia, N. Kumada, S. Ma. *J. Power Sources*, 101, 79, (2001),

228. B. Ammundsen, J. Desilvestro, T. Grouts, D. Hassel, J. B. Metson, E. Regan, R. Steiner, P. J. Pickering. *J. Electrochem. Soc.*, 147 4078, (2000).
229. J. Cho, B. Park. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 355, (2000).
230. K. Zaghbi, K. Tatsumi, H. Abe, T. Ohsaki, Yo. Sawada, Sh. Higuchi. *J. Power Sources*, 54, 435, (1995).
231. J. Cho, G. B. Kim, H. S. Lim, C. S. Kim, S. I. Yoo. *Electrochem Solid-State Lett.*, 2, 607, (1999).
232. J. M. Tarascon, W. R. MacKinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amatucci, D. Guyomard. *J. Electrochem. Soc.*, 141, 1421, (1994).
233. H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto, A. R. West. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1, 212, (1998).
234. H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto, A. R. West. *J. Mater. Chem.*, 8, 837(1998).
235. P. Arora, D. Zhang, B. N. Popov, R. E. White. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1, 249 (1998).
236. A. Anderson, J. O. Thomas, B. Kalska, L. Haggstrom. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 66 (2000).
237. A. Anderson, B. Kalska, L. Haggstrom, J. O. Thomas. *Solid State Ion.*, 130, 41 (2000).
238. A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma. *J. Electrochem. Soc.*, 148, A224, (2001).
239. Химия в интересах устойчивого развития. Высокодисперсные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов, полученные с применением механической активации 2004. № 12, С. 349-354 .
240. Скундин А. М. *Электрохим. Энергетика*. 2001. Т. 1. № 1, 2. С. 5-16.
241. Афанасьев В. Н., Гречин А. Г. *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 9 С. 878.
242. Сыромятников В. Г., Паскаль Л. П., Машкин О. А. *Успехи химии*. 1995. Т. 64. № 3. С. 265-274.
243. Кедринский И. А. Яковлев В. Г. *Литий-ионные аккумуляторы*. Красноярск, Платина, 2002. С. 268.

244. Колосницын В.С. II VI Междунар. конф. «Литиевые источники тока». Новочеркасск, 19-2 сент. 2000. Новочеркасск: Набла, 2000. С. 117.
245. Жуковский В.М., Бушкова О.В., Лирова Б.П. и др. Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 4. С. 35-41.
246. Новаков И.А., Думлер С.А., Духанин Г.П. VII Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Саратов. 24-28 июня 2002г. Саратов, 2002. С. 122-124.
247. Lithium Batteries: New Materials. Developments and Perspectives. (Ed. G.Pistoia). Elsevier, New York, 1994.
248. Nonaqueous Electrochemistry. (Ed. D.Aurbach). Marcel Dekker, New York; Basel, 1999.
249. Jebber. J. Electrochem. Soc, 138, 2586, (1991).
250. R.Juschke, G.Henkel, P.Sartori. Z. Naturforsch. B, Chem. Sci., 52, 359, (1997).
251. R.Juschke, M.Kockerling, P.Sartori. Z. Naturforsch. B, Chem. Sci., 53, 135, (1998).
252. F.Kita, A.Kawakami, J.Nie, T.Sonoda, H.Kobayashi J. PowerSources, 68, 307, (1997).
253. J.Barthel, E.Carl, H.J.Gores. Electrochem. Solid-State Lett., 2, 218 (1999).
254. CW.Lee, R.Venkatachalapathy, J.Prakash. Electrochem. Solid-State Lett., 3, 63 (2000).
255. Смирнов Д.Н., Тянь Л.С., Фиалков А.С. и др. Современные представления о механизме формирования графитирующих коксов.- Успехи химии, 1976, т.45, №10, с. 1731-1752.
256. Фиалков А.С., Бавер А.И., Сидоров Н.М., Чайкун М.И. Пирографит. – Успехи химии, 1965, т.34, №1, с. 132-153.
257. Фиалков А.С. Углерод, меслоевые соединения и композиты на его основе. – М.1997: Изд-во Аспект Пресс, с.427-444.

258. Cullis C.F. Factors affecting the structure and properties of pyrolytic carbon. – In: Petroleum Derived Carbons. Ed. Deviney M.L., Grady T.M. ACS Symposium Series, vol.21, American Chemical Society, Washington, 1976, p. 228-236.
259. M. Alamgir, Q. Zuo, K.M. Abraham. J. Electrochem. Soc., 141, L143, (1995).
260. J.S. Xue, J.R. Dahn. J. Electrochem. Soc., 142, 3668, (1995).
261. T. Zheng, Q. Zhong, J.R. Dahn. J. Electrochem. Soc., 142, L211, (1995).
262. K. Tokumitsu, A. Mabuchi, H. Fujimoto, T. Kasuh. J. Power Sources, 54, 444, (1995).
263. U. Sato, M. Noguchi, A. Deuiachi, N. Oki, M. Endo. Science, 556 (1995).
264. K. Sato, M. Noguchi, A. Deuiachi, N. Oki, M. Endo. Science, 264, 556 (1994).
265. George Ting-Kuo Fey, Chung-Lai Chen. J. Power Sources, 97-98 (2001).
266. Y. Matsumura, S. Wang, K. Shinohara, T. Maeda. Synth. Met., 71, 1757 (1995).
267. W. Xing, J.S. Xue, J.R. Dahn. J. Electrochem. Soc., 143, 3046 (1996).
268. B. Huang, Yu. Huang, Zh. Wang, L. Chen, R. Xue, F. Wang. J. Power Sources, 58, 231 (1996).
269. J. Mater. Res. 1997, 12, 1367.
270. Phys. Rev. Lett. 2002, 88, 075506.
271. J. Electrochem. Soc. 1999, 146, 2696.
272. Physica B 2002, 323, 130.
273. Технические ресурсы Интернета: www.Ippuls., www.tech-shop.ru, www.pencomputing.com, www.extremetech.com, www.mobilenews.ru, www.glazok.ru, www.probuem.ru.
274. А.А. Таганова, И.А. Пак. Герметичные химические источники тока для портативной аппаратуры. Справочник. Химиздат. 2003.